ZUR
KENNTNIS DES GLUCALS.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

GENEHMIGT

VON DER PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT

ZU BERLIN.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Von

Herbert Schotte

aus Berlin-Tempelhof.

Tag der Promotion: 17. Mai 1920

197

Referenten:
Prof. Dr. S. Gabriel.
Prof. Dr. E. Beckmann.

Buchdruckerei A. W. Schade, Berlin N., Schulzendorferstr. 26.

Dem Andenken

Se. Exc. Wirkl. Geh. Rat Prof. Dr. Emil Fiſcher †.

Allgemeiner Teil.

Bei dem Versuch, die Acetobromglucose mit Zinkstaub und Essigsäure in den dazugehörigen acetylierten Alkohol, den Tetra-acetylsorbit, zu verwandeln, gelangten Emil Fischer und K. Zach[1]) zu einer krystallinischen Verbindung, die sie Triacetyl-glucal nannten.

Die Analyse, Molekulargewichtsbestimmung und Hydrolyse des neuen Körpers zeigten, daß man seine Entstehung durch folgende Gleichung zum Ausdruck bringen kann:

$$C_{14}H_{19}O_9Br + 2H = C_{12}H_{16}O_7 + C_2H_4O_2 + HBr.$$

Das Reduktionsprodukt zeigt eine Reihe überraschender Eigenschaften, die sich nur schwer mit der üblichen Strukturformel der Acetobromglucose in einfachen Zusammenhang bringen ließen.

Das Triacetyl-glucal war ungesättigt; denn es addierte in einem indifferenten Lösungsmittel wie Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff gelöst zwei Atome Brom. Es ließ sich schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht durch Baryt verseifen, wobei drei Moleküle Essigsäure entstanden.

Es reduzierte sowohl die Fehlingsche Lösung, wie auch Silberoxyd und färbte die Fuchsinschwefligsäure rot. Auch seine hohe Empfindlichkeit gegen Mineralsäuren ist bemerkenswert. Besonders überraschend ist die intensive Fichtenspahnreaktion, das Charakteristikum der Furanderivate.

Die erste aufgestellte Strukturformel[2]) wurde von Fischer bald wieder verworfen, weil sie nicht mit den späteren Untersuchungsergebnissen dieses Forschers in Einklang zu bringen war.

Diese Untersuchungen führten Fischer nämlich bei der katalytischen Anlagerung von Wasserstoff an das Triacetylglucal zur Entdeckung des Hydroglucals und seiner Acetylverbindung mit den empirischen Formeln $C_6H_{12}O_4$ und $C_{12}O_{18}O_7$. Diese Produkte machten wahrscheinlich, daß dem bei der Verseifung des Triacetyl-glucals entstehenden Sirup nicht die anfängliche Summenformel $C_6H_8O_3$, sondern $C_6H_{10}O_4$ zuzuschreiben war.

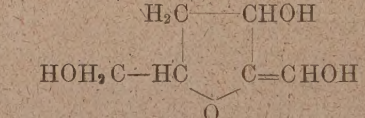
[1]) Sitzungsber. d. Preuß. Akad. d. Wiss. XVI, 311 [1913].
[2]) B. 47, 196 [1914].

Die hydrierten Verbindungen zeigten nicht mehr die Reaktionen der Zuckerarten; so reduzierten sie die Fehlingsche Lösung und Silberoxyd nicht mehr und gaben auch mit Fuchsinschwefligersäure keine Rotfärbung. Außerdem hatten sie ihr Additionsvermögen für Brom verloren und zeigten nicht die Fichtenspahnreaktion.

Die weitere Reduktion des Hydroglucals mit rauchender Jodwasserstoffsäure lieferte ein Dijod-hexan, dessen Struktur nicht ganz sicher gestellt werden konnte. Diese Dijod-hexan-Bildung, sowie die Anwesenheit der 3 Acetylgruppen führten Fischer zu der Vermutung, daß das Glucal das Anhydrid eines fünfwertigen Alkohols mit wahrscheinlich normaler Kohlenstoffkette sei.

In derselben Arbeit fand er auch, daß eine der 3 Acetylgruppen des Triacetyl-glucals eine bevorzugte Stellung einnimmt und schon durch kochendes Wasser abgespalten werden kann.

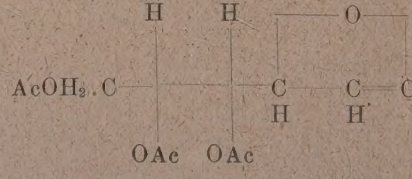
Alle diese Eigenschaften und Umsetzungen veranlaßten Fischer, dem Glucal eine Strukturformel folgender Art zu geben:



Die Aldehydreaktion in Verbindung mit den Eigenschaften eines Äthylenkörpers ließen ihn die in der vorstehenden Formel zum Ausdruck kommende Oxymethylen-Gruppe annehmen; die Fichtenspahnreaktion sollte mit dem Hydrofuranring zusammenhängen; schließlich erklärt die Formel auch noch das Vorkommen von 3 Acetylgruppen im Acetylglucal, von denen eine weniger fest gebunden ist.

Spätere Untersuchungen Emil Fischers[1]) zeigten dann auch, daß die Reduktion der Acetobrom-laktose und Acetobrom cellobiose zu analogen Derivaten führte und haben bei der ersteren das Ergebnis gezeitigt, daß Laktal und Hydrolaktal zum Milchzucker im selben Verhältnis stehen wie das Glucal und Hxdroglucal zum Traubenzucker.

Nicht allein Fischer hat für das Glucal eine Strukturformel aufgestellt, sondern auch Nef[2]), der sich die Struktur des Acetylkörpers folgendermaßen denkt:

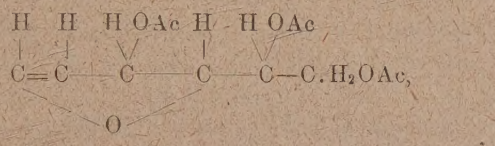


[1]) E. Fischer und G. O. Curme, B. 47, 2047 [1914]. — E. Fischer und K. von Fodor, B. 47, 2057 [1914].

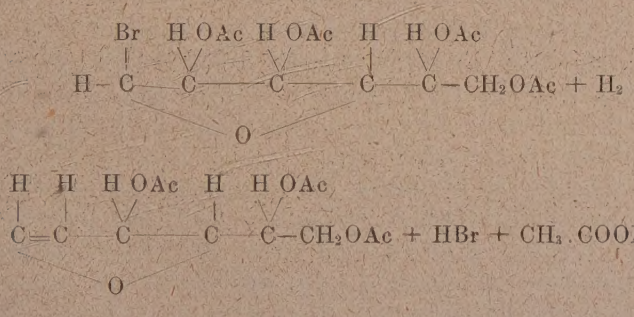
[2]) A. 403, 334 [1914].

Fischer hat aber diese Auffassung abgelehnt, weil die Nefsche Formel[1]) die bevorzugte Stellung einer Acetylgruppe nicht verständlich macht und anderseits die hohe Beständigkeit des Hydroglucals gegen Mineralsäuren für einen Tetramethylenoxydring, aber gegen einen Trimethylenoxydring spricht[2]).

Bei dieser Gelegenheit hat Fischer darauf hingewiesen, daß noch eine weitere bis dahin nicht diskutierte Formel für das Glucal in Erwägung gezogen werden könne, wenn man gleichzeitig die Voraussetzung macht, daß der Sauerstoffring leicht aufzuspalten ist; denn nur so lassen sich die Aldehydreaktionen deuten. Es ist die folgende:



so daß der Vorgang bei der Reduktion der Acetobromglucose sich strukturell folgendermaßen formulieren ließe:



Die Versuche über die Umwandlungen des Glucals, welche nunmehr besprochen werden sollen, habe ich auf Veranlassung von Exc. Fischer ausgeführt, in der Erwartung, weitere Anhaltspunkte für die Struktur des Glucals zu gewinnen. Diese Hoffnung hat sich erfüllt und die experimentellen Beobachtungen sprechen, wie schon hier vorweggenommen sei, durchaus für die zuletzt genannte Formel Fischers.

---

[1]) B. 47, 2047 [1914].

[2]) Trotz dieser Gegengründe hat sich O. C. Balcar (Journ. Biol. Chem. 26, 163, C. C. 1917, I 666) für diese Formel entschieden. Derselbe Autor hat auch die physiologische Wirkung des Glucals geprüft und den Schwellenwert der Verbrennlichkeit bei intravenöser Injektion zu 0.9 g pro kg und Stde. beim Hund bestimmt, der bei der Glucose ganz bedeutend höher liegt.

Für die Prüfung des Glucals waren vor allem zwei Fragen zu entscheiden:

Enthält das Glucal noch die normale Kohlenstoffkette von sechs Atomen, und weiter: an welcher Stelle hat man die doppelte Bindung zu suchen.

Die Lage der letzteren hat sich durch Ozonisation des Triacetylglucals feststellen lassen. Die Einwirkung des Ozons wurde in Eisessiglösung vorgenommen. Das nach Verdampfen des Lösungsmittels zurückbleibende Oxydationsprodukt — vielleicht Triacetyl-arabinose — läßt sich mit kochender $^n/_{20}$-Salzsäure leicht verseifen. Diese Lösung enthält dann Arabinose, welche daraus mit nicht sehr guter Ausbeute als *p*-Brom-phenyl-hydrazon nach der von Fischer angegebenen Methode[1]) abgeschieden werden konnte.

Der Grund der schlechten Ausbeute ist wohl darin zu suchen, daß bei der Ozonoxydation noch erhebliche Mengen anderer Produkte entstehen. Eins davon konnte in krystallisierter Form isoliert werden; seine Analyse stimmt auf eine Triacetyl-pentonsäure. Vielleicht ist sie eine Triacetyl-arabonsäure. Die Verbindung zeigt auch in ihren Eigenschaften Säurecharakter; denn die wäßrige Lösung reagiert gegen Lackmus stark sauer und reduziert die Fehlingsche Lösung nicht. Ihrer schlechten Darstellungsweise wegen habe ich sie jedoch bisher nicht näher untersucht.

Das *p*-Brom-phenyl-hydrazon, das sich aus der Lösung abschied, verhält sich in Löslichkeiten und Schmelzpunkt dem Hydrazon der natürlichen *l*-Arabinose gleich, zeigt aber beim Mischschmelzpunkt mit diesem eine starke Depression. Das erklärt sich daraus, daß beide Präparate nicht identisch sind, sondern im Verhältnis der optischen Antipoden stehen. Denn aus der *d*-Glucose muß die *d*-Arabinose, der Antipode der natürlichen *l*-Arabinose, entstehen. Zur Sicherheit wurde deshalb noch ein Derivat hergestellt, das Benzyl-phenylhydrazon. Es zeigte gleichfalls die größte Ähnlichkeit mit dem entsprechenden *l*-Arabinosederivat. Auch der Betrag der Drehung des polarisierten Lichtes war derselbe, nur, wie erwartet, in entgegengesetzter Richtung orientiert. Der Drehungswert stimmte recht gut mit dem eines Vergleichspräparates und dem von C. A. Lobry de Bruyn und W. A. van Ekenstein[2]) gefundenen Wert überein.

Hiermit ist erwiesen, daß bei der Bildung des Glucals an den vier der Aldehydgruppe entfernt stehenden Kohlenstoffatomen keine ste-

[1]) E. Fischer, Kohlehydrate und Fermente, S. 182.
[2]) Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 15, 97 und 227.

rische Umlagerung gegenüber der *d*-Glucose eingetreten ist, und daß weiter die Doppelbindung zwischen den ersten beiden Kohlenstoffatomen liegt.

Es hat also bei der Reduktion der Acetobromglucose lediglich eine Bromwasserstoff- und Essigsäure-Abspaltung stattgefunden. Die Oxydation selbst stellt einen neuen Abbau der Glucose zur Arabinose dar, wie ihn bereits andere Forscher auf verschiedenem Wege ermöglicht haben[1]).

Daß beim Glucal überhaupt die Kette der sechs Kohlenstoffatome intakt geblieben ist, ließ sich durch Bildung des Phenyl-*d*-glucosazons zeigen.

Triacetyl-glucal addiert nämlich leicht in Tetrachlorkohlenstoff-Lösung 2 Atome Brom, von denen eins recht locker gebunden ist und schon unter milden Bedingungen wieder entfernt werden kann. Aus Analogie mit der Acetobromglucose[2]) und Acetodibromglucose[3]) muß man wohl annehmen, daß es das am ersten Kohlenstoffatom stehende Brom ist, welches sich so leicht austauschen läßt. Auch die noch später zu erwähnenden Umsetzungen sprechen für diese Annahme.

Wird dieser Ersatz des Broms durch Schütteln mit Silberacetat bewirkt und der nach Verdampfen des Lösungsmittels bleibende Rückstand durch kochende $^{n}/_{20}$-Salzsäure von den Acetylgruppen befreit, so gelangt man zu einem nicht krystallisierenden Sirup, der sich noch als stark bromhaltig erweist. Auch durch Wägen des abfiltrierten Bromsilbers ließ sich zeigen, daß nur 1 Bromatom durch Silberacetat entfernt wurde. Stellt man nun mit diesem Sirup auf die übliche Weise die Osazonprobe mit Phenylhydrazin[4]) und Natriumacetat an, so erhält man unter Abspaltung des noch vorhandenen Broms mit recht guter Ausbeute das Phenyl-*d*-glucosazon, das sich durch Schmelzpunkt, Drehungsvermögen und Analyse mit dem auf die übliche Weise gewonnenen Präparat identifiziert werden konnte.

Bei dieser Osazonbildung tritt also der Fall ein, daß das Phenylhydrazin ein am zweiten Kohlenstoff einer Hexose stehendes Brom entfernt und ein bromfreies Osazon liefert. Auch diese Reaktionsfolge spricht dafür, daß die Doppelbindung zwischen dem ersten und zweiten Kohlenstoffatom des Glucals zu suchen ist.

Die gute Ausbeute, die bei dieser Osazonbildung erhalten wurde, obwohl es über zwei nicht krystallisierende Substanzen dargestellt

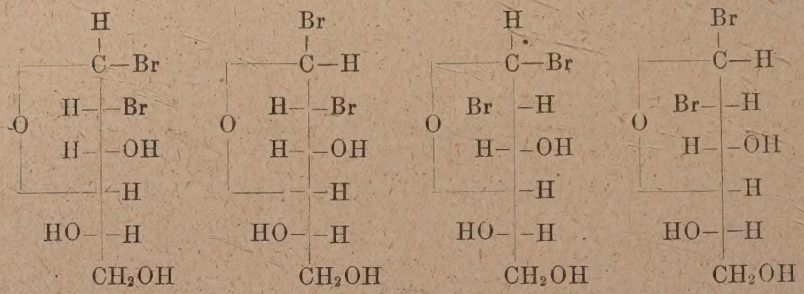
---

[1]) Wohl, B. **26**, 730 [1893]; Ruff u. Ollendorf, B. **31**, 1573 [1898], **32**, 553 [1899]; Wermann, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **37**, 16 [1917].

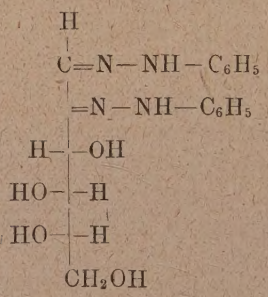
[2]) B. **47**, 196 [1914]. [3]) B. **35**, 833 [1902].

[4]) B. **23**, 2114 [1890].

worden ist, ist nur deshalb möglich, weil die Isomerie der vier Dibromide, die aus dem Triacetyl-glucal entstehen können:



bei der Osazonbildung fortfällt, wie beim Vergleich der folgenden Formel mit der zuvor abgedruckten zu ersehen ist:



Von den weiteren Reaktionen des Triacetyl-glucals habe ich mich vor allem mit der Addition von Brom, Chlor und Bromwasserstoff beschäftigt. Bei der Anlagerung des letzteren in Eisessiglösung wird aber eine der drei Acetylgruppen verseift, und man gelangt zu einer Verbindung von der empirischen Zusammensetzung $C_{10}H_{15}O_6Br$, welche Glucal-hydrobromid-diacetat benannt wurde.

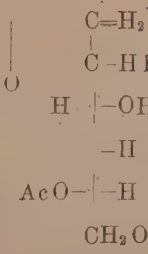
Über die Konstitution dieses schönkrystallinischen Körpers läßt sich bisher noch nichts Sicheres sagen. Er reduziert die Fehlingsche Lösung stark und gibt ähnlich wie die Hydroglucalderivate die Fichtenspahnreaktion nicht mehr; ist aber im Gegensatz zu diesen gegen Mineralsäuren äußerst empfindlich. Die Fuchsinschwefligsäure wird von ihm nicht gerötet. Da das Bromatom aus ihm schwer abspaltbar ist, muß man annehmen, daß die Anlagerung des Bromwasserstoffs in dem Sinne stattgefunden hat, daß das Wasserstoffatom an das erste und das Brom an das zweite Kohlenstoffatom gegangen ist; auch hier tritt wieder die bevorzugte Stellung einer Acetylgruppe zutage, wie sie Fischer bereits beim Triacetyl-glucal selbst beobachtete. Es

kommt wohl nur die am dritten Kohlenstoff stehende, also im γ-Oxydring befindliche Acetylgruppe in Frage.

Merkwürdigerweise zeigt das Glucal-hydrobromid-diacetat in verschiedenen Lösungsmitteln Mutarotation, deren Ursache bisher noch nicht aufgeklärt werden konnte.

Zersetzung ist jedenfalls nicht der Grund; denn es gelang, nachdem die Mutarotation ihren Endwert erreicht hatte, durch Verdunsten des Lösungsmittels das Ausgangsmaterial mit guter Ausbeute zu isolieren, das seinerseits wieder Mutarotation zeigte.

Wahrscheinlich steht aber die Mutarotation mit der freien Hydroxylgrupe in Zusammenhang. Wurde nämlich das Glucal-hydrobromid-diacetat mit trocknem Essigsäureanhydrid und Pyridin acetyliert, so konnte sein Triacetat isoliert werden, das keine Mutarotation mehr zeigte. Das Glucal-hydrobromid-triacetat ist wesentlich beständiger als das Diacetat, das sich nach längerem Stehen bei einigermaßen hoher Zimmertemperatur selbst bei den reinsten Präparaten zu einer schwarzen Gallerte zersetzt. Vielleicht kommt dem Diacetat folgende Strukturformel zu, die allerdings die Mutarotation nicht hinreichend zu erklären vermag:



Die Addition von Brom und Chlor an das Triacetyl-glucal führt zu Triacetyl-glucal-dichloriden und Triacetyl-glucal-dibromiden. Sie sind deshalb von Bedeutung, weil mit ihrer Hilfe eine Reihe weiterer Umformungen des Glucosemoleküls durchgeführt werden können, welche die Bereitung einiger neuer einfacher Derivate der Glucose bezw. Mannose ermöglichten.

Da die Doppelbindung des Triacetyl-glucals wahrscheinlich zwischen den Kohlenstoffatomen 1 und 2 liegt, also hier bei der Addition des Halogens neue räumliche Anordnung geschaffen wird, läßt sich bei keinem der Derivate ohne weiteres sagen, ob sein räumlicher Bau der Glucose oder Mannose entspricht. Die Benennung der neuen Substanzen wurde bisher auf die Glucose bezogen, um den Zusammenhang mit dem Ausgangsmaterial zu kennzeichnen. Erst wenn definitiv nachgewiesen werden kann, welche von diesen Stoffen als

Derivate der Mannose aufzufassen sind, wäre ihr Name in diesem Sinne umzuändern.

Die Halogenanlagerungsprodukte unterscheiden sich in der Hauptsache dadurch, daß die Chlorverbindungen bedeutend beständiger sind als die Bromide, weil das am ersten Kohlenstoff addierte Chlor erheblich schwerer abspaltbar ist als das entsprechende Brom. Ähnliches wurde ja bereits bei der Acetochlorglucose und Acetobromglucose[1]) von Fischer beobachtet.

Bei der Halogenanlagerung an das Triacetyl-glucal sind, wie schon erwähnt, vier Isomere möglich. Dies ist wohl der Grund, daß die Bromadditionsverbindungen wenig Neigung zur Krystallisation besitzen. Zwar gelang es unter besonders günstigen Umständen, eine dieser Verbindungen mit schwankender Ausbeute krystallisiert zu erhalten und beim Impfen mit diesen Krystallen das Präparat regelmäßig wieder zu gewinnen. Diese Proben zersetzten sich aber in der heißen Jahreszeit und deshalb war bei neuen Versuchen kein Impfmaterial mehr vorhanden. Es glückte aus diesem Grunde späterhin nicht mehr, aus dem Gemisch von Bromisomeren wieder Krystalle zu erhalten.

Überhaupt ist das Dibromid ein sehr veränderlicher Körper, wie auch aus dem schwankenden Drehungsvermögen der krystallisierten Verbindung hervorgeht.

Beständiger sind die analogen Chlorverbindungen, die Triacetylglucal-dichloride. Bei ihrer Darstellung scheint eine Form bevorzugt zu sein; sie wird leicht mit einer Ausbeute von etwa 60 % krystallisiert erhalten und ist selbst in der Laboratoriumsatmosphäre monatelang haltbar. Sie konnte aber auch nicht mit konstantem Drehungsvermögen erhalten werden. Ihre Einheitlichkeit ist darum in stereochemischer Beziehung nicht sichergestellt.

In diesen Dihalogenderivaten läßt sich, wie bereits angedeutet, das eine Halogen, das am ersten Kohlenstoffatom addiert ist, beim Dibromid leicht, schwerer beim Dichlorid durch andere Gruppen ersetzen. Bei der Behandlung mit Silbercarbonat in methylalkoholischer Lösung entstehen so die entsprechenden Methylglucoside.

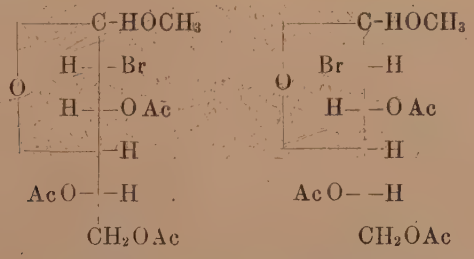
Von dem Bromprodukt gelangt man zu zwei isomeren Triacetylmethylglucosid-2-bromhydrinen, die durch die Bezeichnung Form I und Form II unterschieden wurden, solange ihr Zusammenhang mit der Glucose oder Mannose noch nicht sichergestellt ist.

Die schon mehrfach erwähnten vier Möglichkeiten der Bromaddition sind wohl auch hier der Grund, daß die beiden Acetylgluco-

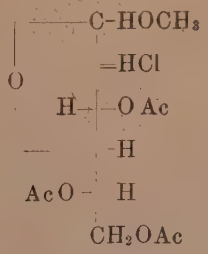
[1]) E. Fischer, B. 34, 2885 [1901].

side nur mit recht schlechter Ausbeute zu gewinnen waren. Auf dieselbe Ursache ist die Isomerie der beiden Glucoside zurückzuführen. Sie unterscheiden sich durch die räumliche Anordnung des Broms am Kohlenstoff 2. Ersetzt man nämlich in beiden Glucosiden nach Entfernung der Acetylgruppen das Brom durch Wasserstoff, so entsteht, wie später noch ausführlicher besprochen wird, beide Male das gleiche 2-Desoxy-methylglucosid, was nicht der Fall wäre, wenn die Isomerie durch verschiedene Stellung der Methoxylgruppe bedingt wäre.

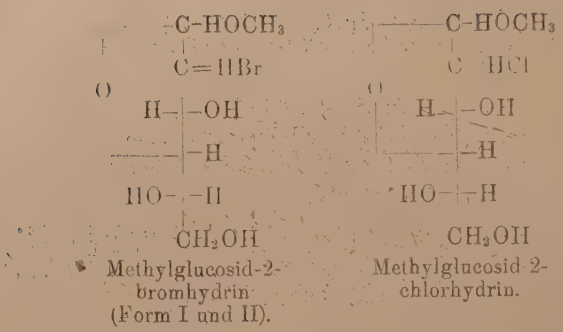
Nach dieser Auffassung ist die Konfiguration der beiden Bromhydrin-glucoside durch folgende Raumformel darzustellen; dabei muß aber vorerst unentschieden bleiben, welches Bild der Form I und welches der Form II entspricht:



Auf ähnliche Weise wie die Bromhydrine läßt sich ein Triacetyl-methylglucosid-2-chlorhydrin erhalten. Es erscheint in seinem chemischen Verhalten der Form I des Triacetyl-methylglucosid-2-bromhydrin ähnlich. Isomere Formen des Chlorglucosides wurden nicht beobachtet.



Aus den drei acetylierten Glucosiden ließen sich durch Verseifung mit methylalkoholischem Ammoniak leicht die freien Glucoside, also das Methylglucosid-2-bromhydrin Form I und II sowie Methylglucosid-2-chlorhydrin, herstellen, die alle drei recht schön krystallisieren:

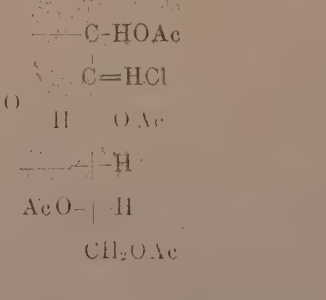


Methylglucosid-2-bromhydrin (Form I und II). Methylglucosid-2-chlorhydrin.

Auch bei diesen Verseifungsprodukten zeigen die Form I des Bromkörpers und das Chlorglucosid analoge Eigenschaften, während die Form II des Bromglucosides eine Ausnahmestellung einnimmt. Es war bisher nicht möglich, die beiden erstgenannten Glucoside mit Säuren in erheblicher Menge zu spalten. Danach scheint die Konfiguration am zweiten Kohlenstoffatom der Glucoside für die Säurespaltung von Wichtigkeit zu sein; denn abgesehen von dem Methylderivat des Glucosamins, das ja auch seinen Substituenten am zweiten Kohlenstoff trägt, ist eine solche Beständigkeit gegen Säuren bei Glucosiden noch nicht beobachtet worden.

Das dritte Glucosid — das Methylglucosid-2-bromhydrin Form II — wurde dagegen schon durch normale Salzsäure recht leicht zerlegt. Ja, es reduzierte sogar ohne vorherige saure Hydrolyse die Fehlingsche Lösung bei kurzem Kochen stark. Mit der bei der Salzsäurespaltung erhaltenen Lösung wurde mit Phenylhydrazin und Natriumacetat die Osazonprobe angestellt und ein Osazon gewonnen, das sich mit dem Phenyl-*d*-glucosazon identisch erwies; es zeigte dasselbe Drehungsvermögen, Schmelzpunkt und Löslichkeiten. Der Vorgang scheint analog der weiter oben beschriebenen Phenylglucosazonbildung aus dem Glucose-2 bromhydrin zu verlaufen, indem auch hier das am zweiten Kohlenstoff stehende Brom durch Phenylhydrazin eliminiert wird.

Aus dem Triacetyl-glucal-dichlorid läßt sich durch Silberacetat ein krystallisiertes Tetraacetyl-glucose-2-chlorhydrin bereiten, dem folgende Struktur zukommt:

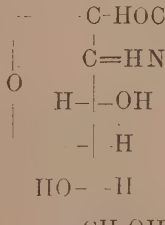


Dieses Tetraacetat scheint dem vorher erwähnten nicht krystallisierenden Bromderivat ähnlich zu sein, obwohl es nicht gelang, die Chlorverbindung in das Phenylglucosazon überzuführen. Der Unterschied zwischen Chlor und Bromderivat im Verhalten gegen Phenylhydrazin erklärt sich wohl ausreichend durch die größere Haftfestigkeit des Chlors.

In der Form I des Bromglucosids und im Methylglucosid-2-chlorhydrin läßt sich das Halogen beim Erhitzen mit wäßrigem Ammoniak auf 100° gegen die Aminogruppe austauschen. Man gelangt von beiden Glucosiden zu demselben Aminokörper.

Bei der Form II des Bromglucosids gelang dieser Austausch bisher nicht, obwohl er unter den verschiedensten Versuchsbedingungen angestellt wurde. Möglicherweise ist eine sterische Hinderung daran schuld.

Dem Aminokörper ist vielleicht folgende Struktur zu geben:



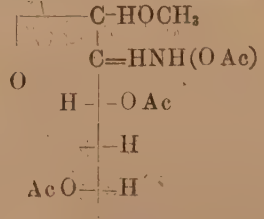
Es würde demnach in naher Beziehung zum natürlichen Glucosamin stehen. Vom Glucosamin ist bisher nur ein Derivat gleicher Zusammensetzung bekannt, das Methyl-glucosamin von Irvine und Hynd[1]). Nimmt man an, daß sich mein Präparat von einem Raumisomeren des Glucosamins ableitet, so könnte man es als Methyl-*epi*-glucosamin bezeichnen. Dieser Name wird im Folgenden mit allem Vorbehalt dafür benutzt.

Nicht allein die physikalischen Konstanten weichen stark von denen des natürlichen Glucosaminderivates ab, sondern auch seine äußerste Beständigkeit gegen konz. Mineralsäuren. Während es Irvine und Hynd gelang, mit rauchender Salzsäure bei 100° das Glucosamin-hydrochlorid mit guter Ausbeute wieder zu isolieren, konnte nach derselben Behandlung des Methyl-*epi*-glucosamins nur eine Reduktionskraft der Fehlingschen Lösung von etwa 33 %, berechnet auf Glucose, beobachtet werden. Diese Abnormität allein macht es schon unwahrscheinlich, daß es sich um das bekannte Derivat des natürlichen Glucosamins handelt. Anderseits ist es auch nicht mit

[1]) Journal Chem. Soc. London 99, I 250 [1911].

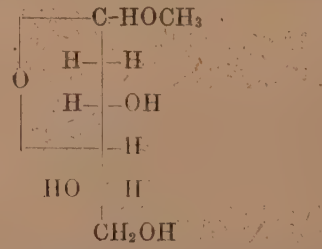
dem von E. Fischer und K. Zach[1]) hergestellten Aminoglucosid, das die Aminogruppe in der sechsten Stelle trägt, identisch; denn dieses ist gegen konz. Säuren sehr empfindlich.

Von ihm ließ sich auch noch durch Behandlung mit trocknem Essigsäureanhydrid und Pyridin ein Tetraacetat herstellen:

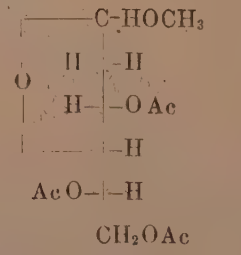


Auch dieses zeigt andere Eigenschaften als das von M. L. Hamlin[2]) bereitete Tetraacetyl-methyl-glucosamin und läßt sich auch nicht in erheblichem Maße in den freien Aminozucker spalten.

Schon vorher wurde angedeutet, daß sich in den beiden Methylglucosid-2-bromhydrinen bei der Reduktion mit Natrium-Amalgam das Halogen durch Wasserstoff ersetzen läßt. Dabei gehen beide Glucoside in dasselbe 2-Desoxy-methylglucosid über:



Das freie Glucosid ist hygroskopisch und deshalb in ungereinigtem Zustande schwer krystallinisch zu erhalten. Zu seiner Reinigung stellte ich deshalb das schön krystallisierte Triacetat her, das sich leicht umkrystallisieren ließ:



[1]) B. 45, 465 [1912]; E. Fischer und P. Ostmann, Ztschr. Physiol. Chemie 107, 178 [1919].

[2]) Am. 38, I 766 [1911].

Durch Verseifung mit methylalkoholischem Ammoniak glückte es mir dann, das freie Glucosid krystallinisch zu isolieren.

Ganz im Gegensatz zu dem Methylglucosid-2-bromhydrin Form I und der entsprechenden Chlorverbindung sowie den Aminoderivaten läßt sich das 2-Desoxy-methylglucosid schon bei kurzem Erhitzen mit $^n/_{10}$-Salzsäure leicht spalten.

Daraus ist ersichtlich, daß die Substituenten am Kohlenstoff 2 auf die Spaltbarkeit der Glucoside einen entscheidenden Einfluß ausüben, was bisher nur beim Glucosamin beobachtet werden konnte.

Aber nicht allein die saure Hydrolyse unterliegt dieser Beeinflussung, sondern auch die Spaltmöglichkeit durch die Enzyme.

Das Methylglucosid-2-bromhydrin I und II, das Methylglucosid-2-chlorhydrin und das Methyl-*epi*-glucosamin, sowie das 2-Desoxy-methylglucosid werden alle weder durch Emulsin noch Hefeauszug[1]) angegriffen. Sie gleichen darin dem Methyl-glucosamin, das auch nicht gespalten wird.

Daß die Anwesenheit des Halogens im Molekül an sich nicht genügt, um diese Spaltung zu verhindern, hat bereits Fischer beim Brom-allyl-glucosid[2]) gezeigt. Wohl aber war es imstande, die Spaltung beim Methylglucosid-6-bromhydrin[3]) zu unterbinden, während das Methyl-*iso*-rhamnosid[4]) der Spaltung unterlag. Deshalb ist die enzymatische Unspaltbarkeit nicht allein auf die Anwesenheit des Halogens zurückzuführen, sondern überhaupt, wie das 2-Desoxy-methylglucosid zeigt, auf den Substituenten in der zweiten Stellung.

An dieser Stelle sei auch noch folgende kleine Beobachtung angeführt. Verschiedentlich hatten E. Fischer und seine Mitarbeiter versucht, von dem durch Verseifung des Triacetyl-glucals entstehenden Sirup ein Hydrazon zu erhalten. Mir ist es bei einem älteren Glucalpräparat tatsächlich gelungen, eine krystallinische Benzyl-phenyl-hydrazin-Verbindung zu isolieren, deren Analyse auf einen Körper mit der empirischen Formel $C_{19}H_{24}O_4N_2$ stimmt, d. h. auf ein Glucal-benzyl-phenyl-hydrazon, das sich von einem gewöhnlichen Hydrazon durch den Mehrgehalt eines Moleküls Wasser unterscheidet. Nach den bisherigen Untersuchungen scheint es mir jedoch fraglich, ob es sich wirklich um ein Hydrazon des Glucals handelt.

---

[1]) Der wäßrige Hefeextrakt wurde aus Bierhefe nach der von E. Fischer angegebenen Methode (Ztschr. Physiol. Chem. **26**, 60 [1898]) hergestellt und sein Spaltungsvermögen am α-Methylglucosid geprüft.

[2]) Ztschr. Physiol. Chem. **108**, 3 [1919].

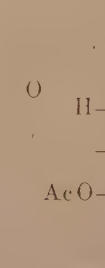
[3]) Ztschr. Physiol. Chem. **107** 176 [1919].

[4]) B. **45**, 465 [1912].

Die Verbindung krystallisiert in sehr schönen, farblosen Nadeln und schmilzt unter schwacher Zersetzung bei 157—158°. Die 0.5-proz. methylalkoholische Lösung besitzt ein Drehungsvermögen von $[\alpha]_D^{15} = +7.5°$.

Bei der Behandlung des Hydrazons mit trocknem Pyridin und Essigsäureanhydrid erhält man einen schönkrystallinischen Acetylkörger mit sehr guter Ausbeute. Die genauere Untersuchung dieses, sowie des freien Hydrazons bleibt einer späteren Arbeit überlassen.

Schließlich sei noch erwähnt, daß sich die Acetodibromglucose bei der Reduktion mit Zinkstaub der Acetobromglucose ganz ähnlich verhält. Dabei entsteht ein bromiertes Triacetyl-glucal folgender Art:



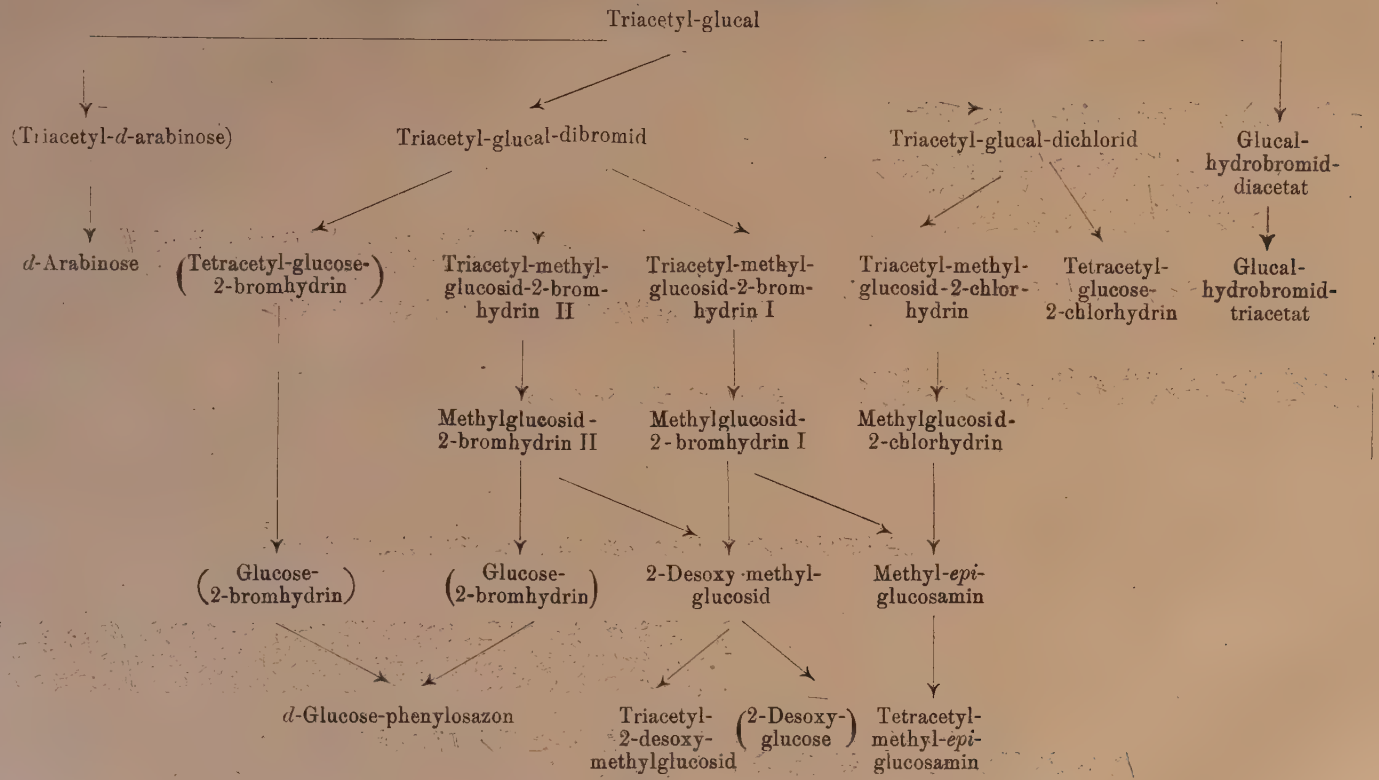
Das Diacetyl-glucal-6-bromhydrin zeigt ähnliche Reaktionen wie das Triacetyl-glucal; so reduziert es stark die Fehlingsche Lösung, addiert Brom und gibt die Fichtenspahnreaktion. Eine Acetylgruppe nimmt auch bei ihm eine bevorzugte Stellung ein und spaltet sich bereits bei längerem Stehen in geschlossener Flasche ab.

Um einen leichteren Überblick über die vorliegende Arbeit zu ermöglichen, sind die beschriebenen Substanzen auf der folgenden Seite in Form einer Tabelle zusammengestellt, die ihre gegenseitigen Umwandlungen zum Ausdruck bringt.

Eine Reihe der hier beschriebenen Stoffe wurde in gut ausgebildeten Krystallen erhalten. Hr. Dr. H. Steinmetz hat im Institut von Hrn. Prof. P. von Groth ihre krystallographische Untersuchung ausgeführt. Beiden Herren möchten ich auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank für ihre liebenswürdige Hilfe aussprechen. Die Beobachtungen des Hrn. Dr. Steinmetz sind in dem Versuchsteil eingefügt. Es handelt sich um die folgenden Verbindungen:

Tetracetyl-glucose-2-chlorhydrin,
Triacetyl-methylglucosid-2-bromhydrin, Form I,
Triacetyl-methylglucosid-2-bromhydrin, Form II,
Tetracetyl-methyl-*epi*-glucosamin,
Triacetyl-2-desoxy-methylglucosid.

Zusammenstellung der neu beschriebenen Umwandlungen des Triacetyl-glucals.



(Substanzen, die noch nicht krystallisiert erhalten wurden, sind eingeklammert.)

Versuchs-Teil.

Verwandlung des Triacetyl-glucals in *d*-Arabinose.

Die Oxydation des Triacetyl-glucals mit Ozon verläuft in Eisessiglösung bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich rasch. Das Ende der Reaktion läßt sich leicht an einer Probe mit Brom erkennen, das nicht mehr entfärbt werden darf.

Durch eine Lösung von 10 g Triacetyl-glucal in 100 g Eisessig leitet man bei einer Anfangstemperatur von etwa 12° einen ziemlich raschen Sauerstoffstrom, der 4—5 % Ozon enthält. Die Temperatur steigt durch die Reaktion etwas, und nach ungefähr 2 Stunden ist der Prozeß beendet. Die Lösung wird dann unter stark vermindertem Druck aus einem Bade von 35—40° verdampft, der zurückbleibende Sirup mit 300 ccm Wasser versetzt und dann wiederholt mit insgesamt 500 ccm Äther ausgeschüttelt.

In der Ätherlösung befinden sich außer Essigsäure noch andere Stoffe von saurer Natur, darunter eine acetylierte Pentonsäure, von der am Schluß dieses Abschnittes noch die Rede sein wird. Um sie zu entfernen, schüttelt man kurze Zeit energisch mit einer wäßrigen Lösung von Kaliumbicarbonat. Der beim Verdampfen des Äthers unter vermindertem Druck zurückbleibende Sirup, dessen Menge erheblich geringer ist als vor der Behandlung mit Bicarbonat, verwandelt sich beim Aufbewahren im Vakuum-Exsiccator bald in ein lockeres stark hygroskopisches Pulver. Ausbeute etwa 5—6 g.

Das Rohprodukt enthält neben anderen Stoffen, die ich nicht näher untersucht habe, ziemlich viel Triacetyl-*d*-arabinose. Da sie aber nur geringe Neigung zur Krystallisation besitzt, habe ich auf die Isolierung des Acetats verzichtet und es direkt zur freien *d*-Arabinose verseift, die durch ihr Bromphenyl-hydrazon und Benzyl-phenyl-hydrazon identifiziert wurde.

Die Verseifung des rohen Acetats kann mit wenig Alkali in alkoholischer Lösung oder auch mit Bariumhydroxyd ausgeführt werden. Ich habe es aber vorgezogen, bei größeren Mengen die Acetyle mit ganz verdünnten Säuren zu entfernen.

Zu diesem Zweck wurden 5 g des Oxydationsproduktes mit 150 ccm $^n/_{20}$-Salzsäure drei Stunden unter Rückfluß gekocht, dann etwas Tierkohle zugesetzt, filtriert und die goldgelb gefärbte Lösung unter vermindertem Druck auf 30 ccm eingeengt. Nun wurde die freie Mineralsäure mit essigsaurem Natrium abgestumpft, und eine Lösung von 3.5 g *p*-Bromphenyl-hydrazin in 7 ccm 50-proz. Essigsäure und 50 ccm Wasser zugesetzt. Nach einiger Zeit entstand ein rotbrauner, flockiger Niederschlag, von dem nach einer halben Stunde abfiltriert wurde. Im Filtrat begann bald die Abscheidung des *d*-Arabinose-*p*-bromphenylhydrazons in meist kugelförmigen Aggregaten. Sie war nach etwa 12 Stunden beendet. Die Ausbeute an Hydrazon betrug 1.75 g. Zur Analyse wurde das Hydrazon mehrfach aus 50-proz. Alkohol umkrystallisiert.

0.1627 g Sbst. (im Hochvakuum bei 18° über P_2O_5 getr.): 12.5 ccm N (16°, 741 mm, 33proz. KOH). — 0.1932 g Sbst.: 0.1150 g AgBr.

$C_{11}H_{15}O_4N_2Br$ (319.06). Ber. N 8.78, Br 25.05.
Gef. » 8.75, » 25.33.

In Bezug auf Löslichkeit und Schmelzpunkt verhielt sich das Präparat ganz ähnlich dem Bromphenylhydrazon der *l*-Arabinose[1]), das zum Vergleich aus dem käuflichen Zucker dargestellt wurde. Dagegen trat bei einer Mischprobe beider Präparate, die zu einander im Verhältnis von Antipoden stehen, wie zu erwarten war, eine erhebliche Schmelzpunktsdepression ein; denn die Hauptmenge schmolz dann schon gegen 140°.

Auf eine ganz ähnliche Weise wurde das Benzyl-phenyl-hydrazon bereitet. Hierfür wurden wieder 5 g des amorphen Oxydationsproduktes mit Salzsäure verseift, die erhaltene Arabinose-Lösung im Vakuum auf etwa 10 ccm eingeengt und nach Zusatz von Natriumacetat mit der Lösung von $1^1/_2$ g Benzyl-phenyl-hydrazin in 30 ccm abs. Alkohol versetzt. Bald begann die Krystallisation und war nach 12-stündigem Stehen, zuletzt im Eisschrank, beendet. Nach zweimaliger Krystallisation aus der 70- bis 80-fachen Menge 75-proz. Methylalkohol wurden 1.5 g reines *d*-Arabinose-benzylphenylhydrazon in glänzenden, farblosen Krystallblättern erhalten.

0.1586 g Sbst. (bei 78° und 15 mm Druck über P_2O_5 getr.): 11.65 ccm N (16°, 757 mm).

$C_{18}H_{22}O_4N_2$ (330.29). Ber. N 8.48. Gef. N 8.55.

Drehungsvermögen einer 0.4—0.5-proz. Lösung des Analysenpräparates in trocknem Methylalkohol:

$$[\alpha]_D^{16} = \frac{+\ 0.12^0 \times 9.5610}{2 \times 0.7981 \times 0.0505} = +\ 14.2^0.$$

[1]) E. Fischer, B. **27**, 2490 [1894].

Nochmals umkrystallisiert:

$$[\alpha]_D^{16} = \frac{+0.117^0 \times 9.6925}{2 \times 0.7979 \times 0.0492} = +14.4^0.$$

Schmp. 175—176° (korr. 177—178°). Genau bei der gleichen Temperatur schmolz ein aus *l*-Arabinose hergestelltes Vergleichspräparat. Auch sonst paßten die Eigenschaften genau zu der Beschreibung von W. A. van Ekenstein und C. A. Lobry de Bruyn, bis auf die Drehungsrichtung; denn das Benzyl-phenyl-hydrazon der *l*-Arabinose zeigt unter den oben angegebenen Versuchsbedingungen $[\alpha]_D = -14.6^0$.

Wie schon erwähnt, entsteht bei der Behandlung des Triacetyl-glucals mit Ozon in beträchtlicher Menge eine Triacetyl-pentonsäure, welche das rohe Arabinose-acetat begleitet, wenn man es unterläßt, dessen ätherische Lösung mit Bicarbonat zu behandeln. Bei monatelangem Stehen eines solchen Präparates habe ich die Säure krystallinisch erhalten. Der anhaftende Sirup konnte durch mehrmaliges Verreiben mit ganz trocknem Äther entfernt werden. Das Produkt war dann nicht mehr hygroskopisch und nach einmaliger Krystallisation aus der 30-fachen Menge Benzol rein.

0.1553 g Sbst. (bei 78° und 10 mm Druck über P_2O_5 getr.): 0.2578 g CO_2, 0.0715 g H_2O.

$C_{11}H_{16}O_9$ (292.13). Ber. C 45.19, H 5.52.
Gef. » 45.27, » 5.15.

Drehungsvermögen des Analysenpräparates:

$$[\alpha]_D^{17} = \frac{+2.04^0 \times 2.2710}{1 \times 0.822 \times 0.2048} = +27.5^0 \text{ (in Alkohol)}.$$

Noch zweimal aus Benzol krystallisiert zeigte es:

$$[\alpha]_D^{17} = \frac{+2.42^0 \times 1.4148}{1 \times 0.822 \times 0.1530} = +27.23^0 \text{ (in Alkohol)}.$$

Die Säure krystallisiert in langen, manchmal gebogenen Nadeln oder auch in Prismen. Ihr Schmelzpunkt ist ziemlich unscharf. Schon bei 120° findet starke Sinterung statt, die weiterhin noch zunimmt; aber erst bei 127° ist alles zu einem zähen, schwach gelben Sirup geschmolzen. Die Substanz löst sich leicht in Alkohol, Aceton, Essigäther und Chloroform, mäßig leicht in Wasser, schwer in Benzol und Äther und besonders in Petroläther. Geschmack und Reaktion der wäßrigen Lösung sind ausgesprochen sauer.

Verwandlung des Triacetyl-glucals in *d*-Glucose-phenylosazon.

Der theoretisch ziemlich verwickelte Vorgang läßt sich praktisch leicht auf folgende Weise durchführen:

Eine gut gekühlte Lösung von 5 g Triacetyl-glucal in 10 ccm Chloroform wird mit einer Mischung von 3 g Brom in 50 ccm Chloroform solange versetzt, bis die Flüssigkeit eine bleibende, schwach gelbe Färbung zeigt. Um die Hälfte des Broms gegen den Rest der Essigsäure auszutauschen, fügt man sofort 6—7 g feingepulvertes Silberacetat zu und schüttelt etwa 6 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur.

Eine abfiltrierte Probe darf dann beim Verdampfen des Chloroforms kein leicht abspaltbares Brom mehr enthalten. Die von den Silbersalzen abgesaugte Chloroformlösung wird nun unter vermindertem Druck verdampft und der bleibende, farblose, zähe Sirup im Hochvakuum möglichst von dem Chloroform befreit. Ausbeute etwa 6.8 g.

Wie früher auseinandergesetzt, enthält dieses Präparat wahrscheinlich Tetracetyl-glucose-2-bromhydrin und zwar als Mischung stereoisomerer Formen.

Die Entfernung der Acetylgruppen wurde erst mit Bariumhydroxyd versucht. Dabei entsteht in der Tat ein Produkt, das bei geeigneter Behandlung Phenylglucosazon liefert. Die Ausbeute ist aber schlecht, weshalb auf eine genauere Schilderung des Versuches verzichtet wird.

Viel bessere Ausbeuten werden erzielt durch Verseifung mit heißer sehr verdünnter Salzsäure: Zu dem Zweck werden 5 g des eben erwähnten Sirups mit 200 ccm $^1/_{20}$-n. Salzsäure 3 Stunden am Rückflußkühler gekocht, wobei schon im Laufe der ersten Stunde klare Lösung eintritt. Die Flüssigkeit ist zum Schluß schwach gelb gefärbt. Sie enthält jetzt allem Anscheine nach ein Bromhydrin der Glucose.

Dieses kann als Sirup gewonnen werden, wenn man zunächst die Salzsäure durch vorsichtige Zugabe von Silbercarbonat und Schütteln entfernt, die filtrierte Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff entsilbert und das Filtrat vom Schwefelsilber unter geringem Druck aus einem Bade von etwa 40° eindampft. Wird der Rückstand zuletzt im Hochvakuum-Exsiccator aufbewahrt, so bleibt ein schwach gefärbter Sirup zurück. Ausbeute etwa 3 g. Er enthält viel Brom, das ziemlich fest gebunden ist und erst bei längerem Kochen mit Salpetersäure und Silbernitrat als Bromsilber gefällt wird. Der Sirup schmeckt stark bitter und färbt sich mit Alkali schon in der Kälte gelb, in der Wärme stark braun. Er reduziert die Fehlingsche Lösung in der Wärme stark und gibt mit Fuchsin-schwefliger Säure schon nach wenigen Minuten Rotfärbung.

Endlich wird er bei der üblichen Behandlung mit Phenylhydrazin rasch in Phenylglucosazon verwandelt.

Für die Ausführung der letzten Reaktion ist seine Isolierung übrigens gar nicht nötig. Man kann ebensogut die Lösung benutzen, die durch Kochen mit $^1/_{20}$-*n*. Salzsäure entsteht.

Ist man von 5 g des bromhaltigen Sirups, der durch die Behandlung des Triacetylglucal-dibromides mit Silberacetat entsteht, ausgegangen, so wird die salzsaure Lösung direkt mit etwa 30 g krystallisiertem Natriumacetat und 10 g Phenylhydrazin-Hydrochlorid versetzt und kurze Zeit in der Kälte bis zur Lösung geschüttelt. Dabei entsteht ein amorpher Niederschlag, dessen Natur ich nicht festgestellt habe, und der nach etwa $^3/_4$ Stunden abgesaugt wird. Die Mutterlauge wird dann im siedenden Wasserbade etwa 3 Stunden erhitzt und nach dem Erkalten das reichlich ausgeschiedene Phenyl-*d*-glucosazon abfiltriert. Die Mutterlauge gibt bei weiterem Erhitzen eine zweite aber viel kleinere Menge. Die Gesamtausbeute beträgt etwa 1.4 g.

Das Glucosazon wurde in der üblichen Weise nach dem Waschen mit Alkohol, wenig Aceton und Äther durch Umlösen aus heißem, verdünntem Alkohol gereinigt. Es schmolz bei raschem Erhitzen bei 210—213°.

0.1500 g Sbst. (bei 100° und 1 mm Druck über P_2O_5 getr.): 0.3324 g CO_2, 0.0832 g H_2O. — 0.1251 g Sbst.: 16.9 ccm N (16°, 757 mm).

$C_{18}H_{22}O_4N_4$ (358.31). Ber. C 60.31, H 6.19, N 15.64.
Gef. » 60.44, » 6.21, » 15.72.

Das Präparat zeigte ferner eine Linksdrehung in Pyridin-Alkohol-Lösung, die den von Neuberg[1]) ermittelten Werten entsprach:

0.0400 g Analysensubstanz wurden unter gelinder Erwärmung in 0.8 ccm trocknem, über Bariumoxyd destilliertem Pyridin gelöst und 1.2 ccm käuflicher abs. Alkohol hinzugesetzt.

Die im 1-dm-Rohr abgelesenen Werte des Drehungsvermögens waren dann in je drei verschiedenen Versuchen folgende:

Vergleichspräparat	Osazon aus Glucal
— 1.44°	— 1.40°
— 1.50°	— 1.48°
— 1.46°	— 1.54°
Mittel — 1.47°	Mittel — 1.47°

Die Ausbeute an Phenyl-*d*-glucosazon ist ziemlich befriedigend, denn obige 1.4 g wurden gewonnen aus 3.7 g Triacetyl glucal, die 2.45 g Traubenzucker entsprechen; da dieser bei der üblichen Ausführung der Osazonprobe etwa die gleiche Menge an Phenylglucosazon liefert, so würde der Übergang vom Triacetyl-glucal zum Glucosazon mit einer praktischen Ausbeute von nahezu 60 % verlaufen.

[1]) Neuberg, B. 32, 3384 [1899].

Dieses günstige Resultat wird offenbar nur dadurch ermöglicht, daß die verschiedenen stereoisomeren Formen aus dem Triacetyl-glucal-dibromid alle in das gleiche Phenylglucosazon übergehen können.

Triacetyl-glucal und Bromwasserstoff.

Wie in der Einleitung erwähnt ist, addiert das Triacetylglucal in essigsaurer Lösung 1 Mol. Bromwasserstoff, verliert aber gleichzeitig ein Acetyl und verwandelt sich in einen Körper $C_{10}H_{15}O_6Br$, den ich als

Glucal-hydrobromid-diacetat

auffasse.

Für seine Bereitung werden 10 g Triacetyl-glucal mit 60 g käuflicher, bei 0° gesättigter Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig (Kahlbaum) übergossen, kurze Zeit bis zur völligen Lösung geschüttelt und 5—5½ Stunden im Eisschrank aufbewahrt. Dabei tritt manchmal, aber nicht immer, eine dunkelviolette Färbung auf, über deren Ursache ich nichts sagen kann.

Die Flüssigkeit wird nun mit 150 ccm Äther verdünnt, in 300 ccm Eiswasser gegossen und kräftig durchgeschüttelt. Nach Abheben des Äthers wird die wäßrige Schicht nochmals mit 150 ccm Äther extrahiert. Die vereinigten Ätherlösungen enthalten viel Essigsäure und auch etwas Bromwasserstoff. Deshalb werden sie nach Waschen mit etwa 50 ccm Wasser und Trocknen mit Natriumsulfat durch Schütteln mit Silberacetat vom Bromwasserstoff befreit. Der größte Teil der Essigsäure läßt sich nunmehr mit in wenig Wasser aufgeschlämmtem Calciumcarbonat neutralisieren, doch ist sie erst nach 3-tägigem Stehen im Vakuum-Exsiccator vollkommen verschwunden.

Währenddessen erstarrt das rückständige Öl zu einer festen Krystallmasse. Die Rohausbeute beträgt 8.5 g, die, in etwa 13 ccm schwach erwärmten Benzol gelöst, durch die gleiche Menge Petroläther in feinen Nadeln wieder abgeschieden wird. Nunmehr beträgt die Ausbeute an dem schon ziemlich reinen, aber noch etwas gelb gefärbten Produkt 6 g oder 52 % der Theorie.

Zur völligen Reinigung wurde es noch 2—3-mal auf dieselbe Weise umkrystallisiert und für die Analyse bei 55° und 1 mm Druck über P_2O_5 getrocknet.

0.1662 g Sbst.: 0.2354 g CO_2, 0.0742 g H_2O. — 0.1880 g Sbst.: 0.1140 g AgBr.

$C_{10}H_{15}O_6Br$ (311.1). Ber. C 38.57, H 4.86, Br 25.69.
Gef. » 38.63, » 4.99, » 25.80.

Der Körper zeigt in verschiedenen Lösungsmitteln Mutarotation:

10 Minuten nach der Auflösung in Acetylentetrachlorid war

$[\alpha]_D^{19} = \frac{+ 7.38^0 \times 4.0999}{1 \times 1.600 \times 0.4073} = + 46.4^0$ und nach 15 Stunden betrug $[\alpha]_D^{19} = + 38.8^0$. Nochmals aus Benzol und Petroläther umgelöst: $[\alpha]_D^{17} = + 46.9^0$ nach 8 Min. Endwert nach 15 Stunden: $[\alpha]_D^{17} = + 39.0^0$.

In Chloroformlösung:

$[\alpha]_D^{16} = \frac{+ 7.24^0 \times 3.3110}{1 \times 1.495 \times 0.3300} = + 48.58^0$ nach 10 Minuten, und der Endwert $[\alpha]_D^{16} = + 43.74^0$ war nach etwa 30 Stunden erreicht.

In abs. alkoholischer Lösung war nach 3 Minuten:

$[\alpha]_D^{17} = \frac{+ 3.37^0 \times 1.9972}{1 \times 0.8314 \times 0.2029} = + 39.9^0$. Der Endwert betrug nach 90 Stun-

$[\alpha]_D^{17} = + 34.1^0$.

Wurde zu einer Lösung von etwa 0.2 g desselben Präparates in 1.9 ccm abs. Alkohol 0.3 ccm trocknes Pyridin hinzugefügt, so wurde die Konstanz des Drehungsvermögens bereits nach etwa drei Stunden erreicht:

$[\alpha]_D^{17} = \frac{+ 3.37^0 \times 2.0014}{1 \times 0.8612 \times 0.1952} = + 40.1^0$ nach 2 Minuten, und nach drei Stunden $[\alpha]_D^{17} = + 33.70^0$.

Aus einer solchen Lösung ließ sich, auch nach Erreichung des Endwertes der Drehung, durch Verdunsten von Alkohol und Pyridin im Vakuum-Exsiccator das krystallisierte Präparat mit recht befriedigender Ausbeute zurückgewinnen. Es erwies sich in jeder Beziehung als unverändert und zeigte auch bei der optischen Untersuchung wieder Mutarotation mit den oben angegebenen Werten der Anfangs- und Enddrehung.

Das Glucal-hydrobromid-diacetat schmilzt bei 99—100° zu einem farblosen Sirup, der in der Kälte nicht wieder erstarrt. Bei längerem Erhitzen auf 100° färbt sich die geschmolzene Masse langsam unter schwacher Gasentwicklung dunkel, und bei höherer Temperatur verkohlt sie. Schon nach längerem Stehen bei einigermaßen hoher Zimmertemperatur verwandelt sich die Substanz, selbst wenn sie ganz rein ist, allmählich in eine schwarze Gallerte.

Der Körper löst sich in etwa 12 Tln. kochendem Wasser und fällt beim Erkalten zunächst als Öl wieder aus, krystallisiert aber langsam. Er reagiert gegen Lackmus fast neutral und schmeckt sehr bitter. Beim Kochen mit einer verdünnten Lösung von Silbernitrat tritt langsam Abscheidung von Bromsilber ein. Mit Alkalien erfolgt in der Wärme erst Gelb- und dann Braunfärbung. Heiße Fehlingsche Lösung wird stark reduziert. Von Mineralsäuren wird die Ver-

bindung rasch unter Braunfärbung und Abscheidung amorpher Flocken zersetzt.

Daß die Substanz noch eine freie Hydroxylgruppe enthält, zeigt die Behandlung mit Essigsänre-anhydrid und Pyridin, bei der noch eine dritte Acetylgruppe aufgenommen wird.

Glucal-hydrobromid-triacetat, $C_6H_8O_4(C_2H_3O)_3Br$.

2 g des eben beschriebenen Diacetats wurden in 1.7 ccm trocknem Pyridin gelöst und zu der abgekühlten Lösung 1.5 g ($2^1/_2$ Mol.) Essigsäure-anhydrid hinzugefügt. Nach etwa 24 Stunden wurde die schwach gefärbte Lösung in 20 ccm Eiswasser gegossen. Das anfangs ausfallende Öl erstarrte beim Verreiben bald. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 2 g.

Es wurde in 10 ccm warmem Alkohol gelöst. Auf Zusatz von wenig Wasser krystallisierten schöne Prismen. Beim Verdunsten der Mutterlauge ließen sich noch weitere Mengen gewinnen, so daß die Gesamtausbeute 1.7 g betrug, das sind nur 75 % der Theorie. Worauf die Verluste zurückzuführen sind, wurde nicht weiter untersucht.

0.1680 g Sbst. (bei 18° und 15 mm Druck über P_2O_5): 0.2516 g CO_2, 0.0758 g H_2O. — 0.1945 g Sbst.: 0.1032 g AgBr.

$C_{12}H_{17}O_7Br$ (353.12). Ber. C 40.80, H 4.85, Br 22.63.
Gef. » 40.84, » 5.04, » 22.58.

Zur polarimetrischen Untersuchung diente das aus Alkohol umgelöste Analysenpräparat:

$$[\alpha]_D^{19} = \frac{+ 8.78^0 \times 3.000}{1 \times 1.580 \times 0.3068} = + 54.34^0 \text{ (in Acetylentetrachlorid).}$$

Nach nochmaliger Umkrystallisation aus Alkohol war:

$$[\alpha]_D^{19} = \frac{+ 8.68^0 \times 3.0178}{1 \times 1.580 \times 0.3046} = + 54.43^0 \text{ (in Acetylentetrachlorid).}$$

Mutarotation wurde nicht beobachtet.

Die Verbindung schmilzt nicht ganz scharf von 82—85° und erstarrt beim Abkühlen und Reiben wieder krystallinisch.

Von Alkohol wird sie namentlich in der Wärme leicht aufgenommen; ebenso von Äther, Aceton, Chloroform, Eisessig und Essigester, weniger von heißem Petroläther. Dagegen löst Wasser selbst in der Hitze nur sehr schwer. Die Substanz krystallisiert meist in Prismen.

Das Triacetat addiert kein Brom mehr und gibt die Fichtenspan-Reaktion nicht. Beim Erwärmen mit Alkali erfolgt erst Gelb-, dann Braunfärbung. Auch gegen Fehlingsche Lösung verhält es sich wie das Diacetat, ist aber im Gegensatz dazu fast geschmacklos. Das hängt vielleicht mit seiner geringen Löslichkeit in Wasser zusammen.

Triacetyl-glucal-dibromid, $C_6H_7O_4(C_2H_3O)_3Br_2$.

Das Triacetylglucal addiert in einem indifferenten Lösungsmittel, wie Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff, sofort zwei Atome Brom, und beim Verdunsten des Lösungsmittels bleibt ein dickes, farbloses, leicht veränderliches Öl zurück.

Es ist ein Gemisch verschiedener Dibromide, von denen eins unter besonderen Bedingungen krystallisiert erhalten werden konnte. Das gelang, als eine Lösung von 10 g Triacetyl-glucal in 30 ccm Tetrachlorkohlenstoff mit einer Mischung von gleichen Teilen Brom und Tetrachlorkohlenstoff im Überschuß versetzt wurde.

Beim Verdampfen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck aus einem Bade von 40° ging mit dem Tetrachlorkohlenstoff das überschüssige Brom fort, und es hinterblieb ein farbloser Sirup, der in Äther gelöst wurde. Nach Verdampfen dieser ätherischen Lösung schieden sich dann hübsche, meist zu Büscheln vereinigte, farblose Nadeln aus. Die Ausbeute schwankte, stieg aber bis zu 30 % der Theorie.

Solange Impfkrystalle vorhanden waren, gelang es, das krystallisierte Dibromid regelmäßig wieder zu gewinnen. Aber leider sind bei einer mehrwöchentlichen Unterbrechung der Arbeit sämtliche Präparate verdorben, und seitdem ist die Krystallisation nicht mehr möglich gewesen.

Das krystallisierte Dibromid wurde zur Analyse aus Essigäther umkrystallisiert und im Hochvakuum bei Zimmertemperatur über P_2O_5 getrocknet.

0.1723 g Sbst.: 0.2108 g CO_2, 0.0566 g H_2O. — 0.2024 g Sbst.: 0.1762 g AgBr.

$C_{12}H_{16}O_7Br_2$ (432.03). Ber. C 33.35, H 3.73, Br 37.00.
Gef. » 33.37, » 3.68, » 37.05.

Trotz seiner schönen Eigenschaften ist das Präparat nicht einheitlich; denn wie später geschildert wird, wechselt sein Drehungsvermögen; zudem enthält es in verhältnismäßig kleinen Mengen einen Stoff, der viel schwerer löslich ist und nicht Nadeln, sondern kompaktere Krystalle bildet.

Der Hauptteil des Präparates besteht aus den erwähnten Nadeln und schmilzt bei 116—117° (korr. 117—118°). Es löst sich leicht in Benzol, Chloroform und warmem Aceton, erheblich schwerer in Äther, aus dem er aber leicht krystallisiert. Durch Petroläther wird das Dibromid aus allen eben erwähnten Lösungsmitteln abgeschieden.

Für die optische Untersuchung diente die Lösung in Acetylentetrachlorid. Sie ergab für Präparate, die den gleichen Schmelzpunkt zeigten, aber ver-

schieden oft aus verschiedenen Lösungsmitteln krystallisiert waren, abweichende Zahlen:

$$[\alpha]_D^{21} = \frac{+ 2.76^0 \times 3.087}{1 \times 0.3043 \times 1.608} = + 17.42^0 \text{ (in Acetylentetrachlorid).}$$

Aus Aceton-Petroläther umkrystallisiert:

$$[\alpha]_D^{16} = \frac{+ 1.38^0 \times 2.9736}{1 \times 1.614 \times 0.3014} = + 8.45^0 \text{ (in Acetylentetrachlorid).}$$

Nochmals aus Benzol-Petroläther krystallisiert:

$$[\alpha]_D^{14} = \frac{+ 1.18^0 \times 3.0814}{1 \times 1.617 \times 0.3092} = + 7.27^0 \text{ (in Acetylentetrachlorid).}$$

Das Triacetal-glucal-dibromid ist sehr zersetzlich. Unreine Präparate verwandeln sich schon im Laufe von 24 Stunden in ein braunes, nach Essigsäure riechendes Öl. Aber auch die reinsten Präparate gehen beim längeren Aufbewahren zugrunde. Wie schon erwähnt, wurde auf diese Weise alles krystallisierte Material verloren.

Triacetyl-glucal-dichlorid, $C_6H_7O_4(C_2H_3O)_3Cl_2$.

Eine Lösung von 10 g Triacetyl-glucal in 50 ccm Tetrachlorkohlenstoff wird im Eis-Kochsalz-Gemisch abgekühlt und trocknes Chlor in geringem Überschuß eingeleitet. Verdampft man dann unter geringem Druck aus einem Bade von 35—40°, so bleibt ein farbloser Sirup, der rasch krystallisiert.

Er wird in 25 ccm warmem Äther gelöst, durch starke Abkühlung im Kältegemisch wieder zur Krystallisation gebracht, dann abgesaugt und abgepreßt. Ausbeute etwa 10 g. Durch nochmaliges Umkrystallisieren aus Äther erhält man ein Präparat, das für alle weiteren Operationen genügend rein ist, und dessen Menge ungefähr 7.3 g oder 60 % der Theorie beträgt.

Für die Analyse wurde ein mehrfach aus Äther umgelöstes Präparat verwendet.

0.2000 g Sbst. (viermal umkrystallisiert, über Phosphorpentoxyd und Natronkalk bei Zimmertemperatur und 10 mm Druck getrocknet): 0.1677 g AgCl.

$C_{12}H_{16}O_7Cl_2$ (343.11). Ber. Cl 20.67. Gef. Cl 20.74.

Das Präparat scheint trotz seines schönen Aussehens nicht einheitlich zu sein, sondern wie das Dibromid aus einem wechselnden Gemisch stereoisomerer Formen zu bestehen. Darauf deutet das Schwanken der Drehung, für deren Bestimmung die Lösung in Acetylentetrachlorid diente.

Das Analysenpräparat zeigte nach zweimaligem Umkrystallisieren:

$$[\alpha]_D^{16} = \frac{+ 28.25^0 \times 3.8939}{1 \times 1.569 \times 4.038} = + 173.6^0 \text{ (in Acetylentetrachlorid).}$$

Nach viermaligem Umkrystallisieren war $[\alpha]_D^{17} = +179.4^0$, nach fünfmaligem Umlösen $+184.6^0$, und wahrscheinlich war damit das Ende noch nicht erreicht; denn ein anderes Präparat zeigte:

$$[\alpha]_D^{15} = \frac{+30.52^0 \times 3.1086}{1 \times 1.569 \times 0.3027} = +199.7^0 \text{ (in Acetylentetrachlorid).}$$

Auch der Schmelzpunkt war nicht scharf. Er lag bei 92—94°, änderte sich aber beim Umkrystallisieren nicht mehr. Die gleichen Erscheinungen wurden übrigens beim Dibromid auch beobachtet und sind nicht auffällig, da das am ersten Kohlenstoff stehende Halogenatom seine räumliche Stellung leicht ändern kann.

Das Dichlorid ist selbst in heißem Wasser nur sehr wenig löslich; es scheidet sich daraus beim Erkalten wieder ölig aus. Die wäßrige Lösung reagiert sauer auf Kongorot und schmeckt stark bitter. Es löst sich leicht in Aceton, Chloroform, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, ebenso in warmem Äther und warmem Alkohol, aus denen es beim starken Abkühlen leicht krystallisiert.

In Petroläther ist es schwer löslich und wird dadurch aus den anderen Lösungsmitteln gefällt. Aus Äther krystallisiert es in der Regel in kleinen Nadeln, die warzenförmig verwachsen sind. Die Lösung des Dichlorids in Aceton oder Alkohol gibt beim Erwärmen mit Silbernitrat-Lösung rasch einen Niederschlag von Chlorsilber. Es reduziert auch die Fehlingsche Lösung in der Wärme stark.

Im Gegensatz zu dem leicht zersetzlichen Dibromid ist es ziemlich haltbar. Denn ich konnte es über Natronkalk und Phosphorpentoxyd viele Wochen aufbewahren, ohne daß eine merkliche Veränderung eintrat.

Tetracetyl-glucose-2-chlorhydrin, $C_6H_7O_5(C_2H_3O)_4Cl$.

Es wird aus dem eben beschriebenen Dichlorid erhalten, wenn man von seinen beiden Chloratomen eines mit Silberacetat umsetzt, und läßt sich im Gegensatz zum Tetracetyl-bromhydrin leicht in krystallisierter Form gewinnen.

8 g reines Triacetyl-glucal-dichlorid wurden in der 10-fachen Menge Eisessig gelöst und mit etwa 15 g fein gepulvertem Silberacetat unter häufigem Umschütteln solange auf 100° erhitzt, bis eine abfiltrierte Probe beim Erwärmen mit Silbernitrat keinen Niederschlag mehr gab. Das war nach etwa $1\frac{1}{2}$ Stunden der Fall.

Nach Entfernung der Silberverbindungen wurde das Lösungsmittel unter stark vermindertem Druck verjagt und der sirupöse Rückstand noch mehrmals mit Wasser abgedampft. Schließlich erstarrte er zum großen Teil und wurde dann gründlich mit Wasser verrieben und abgesaugt. Da die Krystallmasse aber noch mit viel Sirup vermengt war, wurde sie nun mit 35 ccm warmem Äther aufgenommen

und daraus wieder durch starkes Abkühlen abgeschieden. Die Ausbeute betrug 4.5 g oder 53 % der Theorie.

Zur Analyse wurde das Rohprodukt noch dreimal aus etwa der vierfachen Menge Methylalkohol umgelöst und bei Zimmertemperatur im Hochvakuum über P_2O_5 getrocknet.

0.1616 g Sbst.: 0.2707 g CO_2 und 0.0800 g H_2O. — 0.1978 g Sbst.: 0.0772 g AgCl.

$C_{14}H_{19}O_9Cl$ (366.7). Ber. C 45.83, H 5.22, Cl 9.67.
Gef. » 45.68, » 5.54, » 9.65.

Die optische Untersuchung des Analysenpräparates ergab:

$$[\alpha]_D^{19} = \frac{+8.53^0 \times 3.7076}{1 \times 1.552 \times 0.3984} = +51.2^0 \text{ (in Acetylentetrachlorid).}$$

Nach nochmaliger Krystallisation aus Methylalkohol war:

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{+8.42^0 \times 3.7541}{1 \times 1.554 \times 0.3972} = +51.1^0 \text{ (in Acetylentetrachlorid).}$$

Das Tetracetyl-glucose-2-chlorhydrin schmilzt nach kurzem Sintern bei 110—111° ohne Zersetzung zu einem farblosen Sirup, der beim Abkühlen erst allmählich wieder erstarrt. Es reduziert die Fehlingsche Lösung in der Wärme sehr stark. Der Geschmack ist bitter.

In Äther, Methyl- und Äthylalkohol ist es in der Kälte mäßig, beim Erwärmen leichter löslich. In Aceton, Benzol, Essigester und Tetrachlorkohlenstoff löst es sich leicht und wird daraus durch Petroläther wieder krystallinisch abgeschieden. In heißem Wasser ist es sehr schwer löslich und fällt beim Abkühlen der nicht zu konzentrierten Lösung wieder krystallinisch aus. Die schönsten und flächenreichsten Krystalle wurden durch langsames Verdunsten der methylalkoholischen Lösung gewonnen.

Hr. Dr. Steinmetz hat sie gemessen und hat mir darüber Folgendes mitgeteilt:

»Monoklin-sphenoidisch; a : b : c = 0.7786 : 1 : 0.7030.
$\beta = 117^0\,53^1/_2{}'$.

Das Präparat zeigte einige nach c {001} tafelige und nach der b-Achse verlängerte Krystalle, sowie eine Anzahl dicktafeliger kleinerer Krystalle von c {001} vorherrschend. m {110}, p {1$\bar{1}$0}, ω {$\bar{1}$11}, π {$\bar{1}\bar{1}$1}, ϱ {$\bar{1}$01}.

Fig. 1.

	Berechnet	Beobachtet
m : p = (110) : ($\bar{1}$10) =	—	*69° 04′
m : c = (110) : (001) =	—	*67° 20′
ϱ : c = (101) : (001) =	—	*54° 06′
m : ϱ = ($\bar{1}$10) : ($\bar{1}$01) =	68° 40′	68° 48′
ω : c = ($\bar{1}$11) : (001) =	60° 16′	60° 22′
ω : ω = ($\bar{1}$11) : ($\bar{1}\bar{1}$1) =	64° 28′	64° 44′

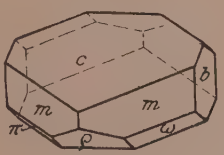


Fig. 2

Die Krystalle waren stark angeätzt, ohne jedoch deutlich umrissene Ätzfiguren zu zeigen; doch zeigten übereinstimmend drei Krystalle einen deutlichen Unterschied in der Oberflächenbeschaffenheit der Flächen (110) und $(\bar{1}10)$, gegen $(1\bar{1}0)$ und $\bar{1}\bar{1}0$); letztere gaben gute, fast glänzende Reflexe, erstere waren fast vollkommen matt; diese Erscheinung beweist den Mangel einer Symmetrieebene parallel {010} und die Zugehörigkeit zur sphenoidischen Klasse.

Nach {001} ist ziemlich vollkommene Spaltbarkeit vorhanden.

Die Ebene der optischen Achsen ist {010}«.

Wird das Tetracetyl-glucose-2-chlorhydrin, wie es bei der Bromverbindung beschrieben ist, durch Kochen mit $^1/_{20}$-*n*. Salzsäure verseift und mit dem Verseifungsprodukt die Osazonprobe angestellt, so erhält man kein krystallisiertes Phenylglucosazon, sondern nur geringe Mengen eines braungefärbten Öles.

Triacetyl-methylglucosid-2-bromhydrin, $C_6H_7O_4(C_2H_3O)_3(OCH_3)Br$.

Für seine Bereitung wird am besten das rohe Dibromid benutzt, das beim Bromieren von Triacetyl-glucal entsteht und beim Verdampfen des Lösungsmittels als Sirup zurückbleibt.

Man löst diesen in der 10-fachen Menge trocknem Methylalkohol, gibt einen Überschuß von fein gepulvertem Silbercarbonat zu und schüttelt etwa 1 Stunde bei gewöhnlicher Temperatur. Eine Probe der Lösung darf dann beim gelinden Erwärmen mit Silbernitrat kein Bromsilber mehr abscheiden. Wird die filtrierte methylalkoholische Lösung jetzt auf etwa $^1/_5$ eingeengt, so scheidet sich der größere Teil des Glucosides krystallinisch aus. Es wird abgesaugt. Die Mutterlauge gibt beim Abkühlen auf etwa -40^0 eine zweite Krystallisation, die aber zum größeren Teil aus einem anderen, leichter löslichen, nach links drehenden Glucosid besteht.

Die Ausbeute schwankte bei verschiedenen Versuchen. Gewöhnlich betrug sie 10—15 % der Theorie für die schwer lösliche Form, und für die leichter lösliche Form 6—8 % der Theorie, berechnet auf das angewandte Triacetyl-glucal. In günstigen Fällen stieg sie aber bis zu etwa 20 % für jede Form. Die wechselnde Ausbeute scheint verschiedene Ursachen zu haben. Unter anderem dürfte sie auch von der Beschaffenheit des verwendeten Silbercarbonats abhängen.

Das

Triacetyl-methylglucosid-2-bromhydrin I

ist leicht zu reinigen. Am schnellsten krystallisiert es aus Aceton, entweder beim Verdunsten oder bei vorsichtigem Zusatz von Petrol-

äther. Es scheidet sich dann in wasserklaren, kompakten, flächenreichen Krystallen aus, die leicht mehrere Millimeter Durchmesser haben.

Diese Krystalle dienten nach dem Trocknen im Vakuum-Exsiccator auch für die Analyse.

0.1629 g Sbst.: 0.2444 g CO_2, 0.0752 g H_2O. — 0.2010 g Sbst.: 0.0979 g AgBr.

$C_{13}H_{19}O_8Br$ (383.14). Ber. C 40.74, H 5.00, Br 20.86.
Gef. » 40.92, » 5.17, » 20.73.

Schmp. 138° (korr. 139°). Die Schmelze erstarrt beim Abkühlen wieder krystallinisch. Die Verbindung löst sich schwer in heißem Wasser und krystallisiert daraus beim Abkühlen in feinen Nadeln oder langgestreckten Blättern. In Äthylalkohol ist sie in der Wärme leicht, in der Kälte schwerer löslich. Auch von kaltem Äther und Petroläther wird sie sehr schwer aufgenommen. Dagegen löst sie sich leicht in Chloroform. Sie reduziert Fehlingsche Lösung nicht.

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{+ 8.82^0 \times 3.6735}{1 \times 1.580 \times 0.4078} = + 50.2^0 \text{ (in Acetylentetrachlorid).}$$

Bei einem anderen Präparat war:

$$[\alpha]_D^{15} = \frac{+ 6.88^0 \times 4.6802}{1 \times 1.582 \times 0.4040} = + 50.4^0 \text{ (in Acetylentetrachlorid).}$$

Hr. Dr. Steinmetz berichtet über das Ergebnis der krystallographischen Untersuchung:

»Rhombisch-bisphenoidisch; a : b : c = 0.2602 : 1 : 0.2855.

Das vorliegende, aus Aceton krystallisierte Präparat bestand aus 2—5 mm großen Krystallen von gleichartiger Ausbildung zweier Prismen: m {110}, und q {011} mit dem Pinakoid b {010}. Infolge der Winkelähnlichkeit der Prismen m und q haben die Krystalle bei einigermaßen gleich großer Ausbildung jener beiden Prismen das Aussehen von tetragonalen Bipyramiden mit Basis; häufig überwiegt jedoch m etwas. Die m-Flächen sind meist gestreift; ihnen gesellen sich selten noch die Flächen von n {120} zu, die den theoretischen Werten nur schlecht entsprechen.

	Berechnet:	Beobachtet:
m : b = (110) : (010) =	—	*75° 25′
n : b = (120) : (010) =	62° 30½′	63° 23′ — 64° 35′
q : b = (011) : (010) =	—	*74° 04′
q : m = (011) : (110) =	86° 02′	86° 02′
q : n = (011) : (120) =	82° 42′	82° 51′

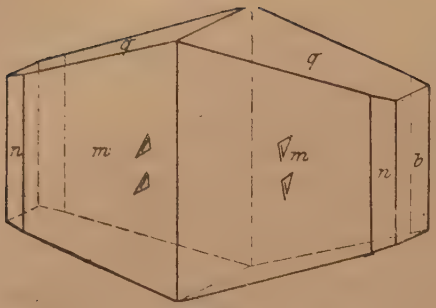


Fig. 3.

Nach {010} ist vollkommene, nach {100}, das nicht als Krystallfläche auftritt, deutlich Spaltbarkeit vorhanden.

Die Ebene optischer Achsen ist {100}; auf Spaltungsplättchen parallel {010} ist das Interferenzbild der spitzen Bisektrix zu sehen, diese also parallel der b-Achse.

Die Ätzfiguren beweisen die Zugehörigkeit zur bisphenoidischen Klasse (vergl. Fig. 3).«

Das

Triacetyl-methylglucosid-2-bromhydrin II

ist in den meisten Lösungsmitteln leichter löslich als sein Isomeres. Deshalb bietet seine Reinigung größere Schwierigkeiten.

Wie schon gesagt, fällt es erst beim starken Abkühlen der Mutterlauge von Form I. mit den Resten dieses Glucosides aus. Zur Reinigung ist die fraktionierte Krystallisation aus Aceton und Petroläther am geeignetsten. Es krystallisiert beim langsamen Verdunsten des Lösungsmittels in langen monoklinen Prismen, die häufig zentrisch verwachsen sind. Sie schmelzen bei 115—116° ohne Zersetzung und erstarren beim Erkalten wieder krystallinisch. Schon geringe Mengen Verunreinigung bedingen eine starke Schmelzpunktsdepression.

0.1575 g Sbst.: (bei 55° und 10 mm Druck über P_2O_5 getr.): 0.2348 g CO_2, 0.0726 g H_2O.

$C_{13}H_{19}O_8Br$ (383.14). Ber. C 40.74, H 5.00.
Gef. » 40.66, » 5.15.

$$[\alpha]_D^{16} = \frac{-6.32^0 \times 1.9926}{0.5 \times 1.583 \times 0.1730} = -92.0^0 \text{ (in Acetylentetrachlorid);}$$

anderes Präparat:

$$[\alpha]_D^{11} = \frac{-7.09^0 \times 1.660}{0.5 \times 1.584 \times 0.1615} = -92.0^0 \text{ (in Acetylentetrachlorid).}$$

Das Glucosid schmeckt bitter und verhält sich auch sonst seinem Isomeren sehr ähnlich; so ist es in Methyl- und Äthylalkohol, sowie Aceton leicht löslich, schwer in Petroläther. Es reduziert die Fehlingsche Lösung nicht, wohl aber nach vorheriger Behandlung mit alkoholischem Kali.

Hr. Dr. Steinmetz hat auch Krystalle der Form II gemessen mit folgendem Ergebnis:

»Monoklin-sphenoidisch; $a : b : c = 2.7028 : 1 : 1.6237$. $\beta = 99^0\,52'$.

Da die vorliegenden Krystalle zur Messung nicht geeignet waren, wurden sie aus Aceton umkrystallisiert. Es entstanden nach der b-Achse prismatische Krystalle von a {100}, c {001}, ϱ {10$\bar{1}$}, m {110}, p {1$\bar{1}$0}, ω {$\bar{1}\bar{1}$1}. a und c sind ungefähr gleich groß entwickelt, ϱ ist selten und nur schmal ausgebildet. m und p treten immer gleichzeitig auf, ω nur am linken Ende. Damit ist die sphenoidische Symmetrie schon durch die Ausbildung festgestellt.

	Ber.	Beob.
m : a = (1$\bar{1}$0) : (100) =	—	*69°25′
a : c = (100) : (001) =	—	*80°08′
m : c = (110) : (001) =	86°33′	86°29′
ϱ : c = (10$\bar{1}$) : (001) =	—	*33°25′
ϱ : m = (10$\bar{1}$) : (1$\bar{1}$0) =	81°56′	82°00′
ω : c = ($\bar{1}\bar{1}$1) : (001) =	62°16′	62°18′
ω : ϱ = ($\bar{1}\bar{1}$1) : (10$\bar{1}$) =	56°07′	56°20′
ω : a = ($\bar{1}\bar{1}$1) : ($\bar{1}$00) =	77°08′	77°03′
ω : m = ($\bar{1}\bar{1}$1) : (1$\bar{1}$0) =	45°40′	45°38′

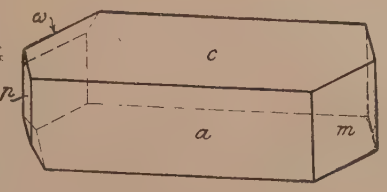


Fig. 4.

Nach {100} sehr vollkommen, nach {001} etwas weniger vollkommen spaltbar. Die Ebene der optischen Achsen ist {010}; auf {100} ist das Achsenbild der spitzen Bisektrix zu sehen.«

Die beiden eben beschriebenen Glucosid-acetate werden durch methylalkoholisches Ammoniak in die freien Glucoside verwandelt.

Zur Darstellung von

Methylglucosid-2-bromhydrin I

wurde das Triacetat I in der 25-fachen Menge trockenem Methylalkohol warm gelöst, dann die Flüssigkeit rasch abgekühlt, und, bevor die Krystallisation begann, mit gasförmigem Ammoniak gesättigt, zuletzt bei 0°. Sie blieb dann 6—7 Stdn. bei 20° stehen. Als nunmehr das Lösungsmittel unter vermindertem Druck verdampft wurde, schied sich das Methylglucosid-2-bromhydrin I krystallinisch ab. Die Ausbeute war fast quantitativ und einmaliges Umkrystallisieren aus heißem Essigester genügte zur völligen Reinigung.

0.1668 g Sbst. (bei 100° und 10 mm Druck über P_2O_5 getr.): 0.2005 g CO_2 0.0758 g H_2O. — 0.2000 g Sbst.: 0.1456 g AgBr.

$C_7H_{13}O_5Br$ (257.1). Ber. C 32.68, H 5.10, Br 31.07.
Gef. » 32.78, » 5.09, » 30.85.

Die polarimetrische Untersuchung des Analysenpräparates ergab die folgenden Werte:

$$[\alpha]_D^{14} = \frac{+\ 0.06^0 \times 2.0415}{1 \times 1.040 \times 0.2006} = +\ 0.59^0 \text{ (in Wasser)};$$

nach Umkrystallisieren aus Alkohol:

$$[\alpha]_D^{14} = \frac{+\ 0.09^0 \times 1.5547}{1 \times 1.041 \times 0.1547} = +\ 0.87^0 \text{ (in Wasser)}.$$

Da die beobachteten Werte sehr niedrig sind, können die Bestimmungen keinen Anspruch auf große Genauigkeit machen, und so erklärt sich die verhältnismäßig große Differenz zwischen beiden Werten. Eine dritte Bestimmung mit einem anderen Präparat im 2-dm-Rohr ergab:

$$[\alpha]_D^{16} = \frac{+0.15^0 \times 3.7654}{2 \times 1.044 \times 0.3802} = +0.69^0 \text{ (in Wasser).}$$

Das Methylglucosid-2-bromhydrin I schmilzt bei 179—180° (korr. 181—182°) unter geringer Zersetzung. Es löst sich leicht in Wasser und reagiert auf Lackmus fast neutral. In Alkohol ist es in der Wärme leicht, in der Kälte ziemlich schwer löslich. In Äther, Chloroform, Benzol, Petroläther ist es sehr schwer oder fast gar nicht löslich.

Es reduziert die Fehlingsche Lösung nicht. Das Brom ist verhältnismäßig fest gebunden. Denn es wird durch Silbernitrat oder -acetat in kochender wäßriger Lösung nicht abgespalten. Dagegen wirkt Alkali rasch bromentziehend.

Ähnlich wie die Form I des Triacetats, läßt sich auch die Form II leicht verseifen und man gelangt zu dem

Methylglucosid-2-bromhydrin II.

Die Verseifung wird gleichfalls mit methylalkoholischem Ammoniak in etwa 10-proz. Lösung ausgeführt, und die Aufarbeitung der Reaktionsflüssigkeit ist auch ähnlich wie bei Form I.

Man verjagt nämlich nach 7 Stdn. Ammoniak und Methylalkohol und kocht den bald krystallisierenden Sirup zur Entfernung des anhaftenden Acetamids mit etwas Essigäther aus. Ist man von einem Triacetat ausgegangen, das noch etwas von der Form I des Acetats enthielt, so ist auch dem freien Glucosid zunächst etwas von der isomeren Form I beigemischt. Er kann aber durch fraktionierte Krystallisation aus Essigäther unschwer davon befreit werden, weil die Beimengung darin leichter löslich ist.

0.1560 g Sbst. (bei 80° und 10 mm Druck über P_2O_5 getr.): 0.1885 g CO_2[1]).

$C_7H_{13}O_5Br$ (257.1). Ber. C 32.68. Gef. C 32.95.

$$[\alpha]_D^{15} = \frac{-7.02^0 \times 2.0290}{1 \times 1.040 \times 0.2148} = -63.8^0 \text{ (in Wasser).}$$

Nach nochmaligem Umkrystallisieren war:

$$[\alpha]_D^{16} = \frac{-6.66^0 \times 2.7592}{1 \times 1.044 \times 0.2757} = -63.8^0 \text{ (in Wasser).}$$

---

[1]) Die Wasserstoff-Bestimmung ging durch ein Mißgeschick verloren. Aus Materialmangel konnte ich sie mit unserem reinsten Präparat zunächst nicht wiederholen. Nachdem aber mehrfache Analysen von Präparaten, die noch eine geringe Menge der isomeren Form I des Glucosids enthielten, genau stimmende Zahlen ergeben hatten, kann die elementare Zusammensetzung der ganz reinen Verbindung nicht zweifelhaft sein. Ich werde aber trotzdem ihre Analyse nachholen, sobald ich wieder Material in Händen habe.

Das Methylglucosid-2-bromhydrin II schmilzt bei ziemlich raschem Erhitzen unter Gasentwicklung und schwacher Bräunung bei 180—181° (korr. 182—183°). Es löst sich in den meisten Solvenzien schwerer als Form I. Sehr leicht in Wasser; von Alkohol benötigt es etwa die 10-fache Menge. Recht schwer löst es sich in Aceton, so gut wie gar nicht in Chloroform, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Petroläther. Sein Geschmak ist schwach bitter.

Eine Besonderheit des Glucosids ist seine leichte Spaltbarkeit, die bewirkt, daß Fehlingsche Lösung schon nach ziemlich kurzem Kochen stark reduziert wird. Auch *n*-Salzsäure spaltet in der Hitze ziemlich rasch, während die isomere Form I durch *n*-Salzsäure gar nicht, durch konzentrierte nur zum geringen Teil und unter tiefergreifender Zersetzung angegriffen wird.

1.5 g Bromhydrin-glucosid II wurden mit 15 ccm *n*-Salzsäure etwa 3 Stdn. im Wasserbade erhitzt, wobei schwache Färbung auftrat. Die mit 25 ccm Wasser verdünnte Lösung wurde mit etwa 15 g kryst. Natriumacetat und 3 g salzsaurem Phenylhydrazin versetzt und weitere 3 Stdn. erhitzt. Hierbei fiel ein Osazon mit einer Gesamtausbeute von 0.7 g in sehr schönen Nadeln aus. Es war nach der Reinigung bromfrei und erwies sich nach Drehungsvermögen und Schmelzpunkt als Phenyl-*d*-glucosazon.

Was die Bildung des Osazons aus dem bromhaltigen Zuckerkomplex betrifft, so sei auf frühere Bemerkungen hingewiesen.

Triacetyl-methylglucosid-2-chlorhydrin,
$C_6H_7O_4(C_2H_3O)_3(OCH_3)Cl$,

entsteht aus dem Dichlorid so leicht, daß dessen Reinigung für die Darstellung des Glucosides unnötig ist.

Dementsprechend wird das aus 10 g Triacetyl-glucal bereitete rohe Dichlorid sofort in 10 ccm trocknem Methylalkohol gelöst und mit etwa 10 g sorgfältig zerriebenem Silbercarbonat 3—4 Stunden am Rückflußkühler gekocht, bis eine filtrierte Probe der Flüssigkeit, mit Silbernitrat erwärmt, keinen Niederschlag mehr gibt.

Aus der warm filtrierten Lösung scheidet sich beim starken Abkühlen der größte Teil des Glucosids krystallinisch ab. Durch Verarbeiten der Mutterlauge wird noch eine weitere, aber viel kleinere Menge gewonnen. Die Gesamtausbeute an diesem Produkt beträgt 6 g oder 50 % der Theorie, berechnet auf das angewandte Triacetyl-glucal.

Zur Reinigung wird das Rohprodukt in etwa 35 ccm warmem Aceton gelöst und durch langsamen Zusatz von Petroläther wieder

abgeschieden. Die so erhaltenen dünnen, vielfach sternförmig verwachsenen Prismen schmelzen bei 149—150° (korr. 150—151°) ohne Zersetzung, und dieser Schmelzpunkt ändert sich bei weiterem Umkrystallisieren nicht mehr.

Für die Analyse diente ein zweimal umkrystallisiertes, an der Luft getrocknetes Präparat.

0.1987 g Sbst.: 0.0840 g AgCl.

$C_{13}H_{19}O_8Cl$ (338.69). Ber. Cl 10.48. Gef. Cl 10.46.

Dasselbe Präparat wurde zur polarimetrischen Untersuchung verwendet:

$$[\alpha]_D^{17} = \frac{+6.83^0 \times 3.6073}{1 \times 1.556 \times 0.3942} = +40.2^0 \text{ (in Acetylentetrachlorid).}$$

Nach Umlösen aus Aceton und Petroläther:

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{+6.73^0 \times 3.0033}{1 \times 1.552 \times 0.3256} = +40.0^0 \text{ (in Acetylentetrachlorid).}$$

Das Triacetyl-methylglucosid-2-chlorhydrin löst sich recht schwer in heißem Wasser und krystallisiert daraus in dünnen Tafeln. Es reagiert auf Lackmus neutral. Es löst sich schwer in kaltem Wasser, leichter in warmem Alkohol, ferner leicht in Chloroform und warmem Benzol, dagegen ziemlich schwer in Äther und recht schwer in Petroläther.

Ein isomeres Glucosid-acetat wurde nicht beobachtet.

Methylglucosid-2-chlorhydrin, $C_6H_{10}O_4(OCH_3)Cl$.

Eine Lösung von 10 g Triacetat in 200 ccm heißem Methylalkohol wird rasch abgekühlt und sofort bei 0° mit gasförmigem Ammoniak gesättigt. Erfolgt dabei Krystallisation des Triacetats, so genügt kurzes Schütteln, um es wieder in Lösung zu bringen. Die Lösung bleibt 6—7 Stunden bei Zimmertemperatur stehen, wird dann unter vermindertem Druck verdampft und der Rückstand in etwa 200 ccm heißem Essigäther gelöst. Aus der eingeengten Lösung scheidet sich beim Abkühlen auf 0° das Methylglucosid-2-chlorhydrin in feinen Nadeln ab. Ausbeute etwa 6 g oder 96 % der Theorie.

0.2017 g Sbst. (bei 100° und 0.5 mm Druck über P_2O_5 getr.): 0.1361 g AgCl.

$C_7H_{13}O_5Cl$ (212.59). Ber. Cl 16.68. Gef. Cl 16.70.

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{-1.27^0 \times 2.0268}{1 \times 1.031 \times 0.2036} = -12.27^0 \text{ (in Wasser);}$$

nach Umkrystallisieren aus Alkohol:

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{-1.33^0 \times 2.1022}{1 \times 1.033 \times 0.2248} = -12.05^0 \text{ (in Wasser).}$$

Trotz der schönen äußeren Eigenschaften besitzt das Präparat keinen scharfen Schmelzpunkt. Es erweicht im Capillarrohr gegen

159° und schmilzt bei 164°. Dabei findet allerdings geringe Bräunung und schwache Gasentwicklung statt. Trotzdem erstarrt die geschmolzene Masse beim Abkühlen auf 155° wieder größtenteils krystallinisch.

Es löst sich in Wasser leicht, und diese Lösung reagiert schwach sauer auf Lackmus, dagegen ziemlich schwer in kaltem Alkohol, woraus es in langen, büschelförmig angeordneten Nadeln krystallisiert. In wasserhaltigem Aceton löst es sich leicht, in trocknem erheblich schwerer; von heißem Essigäther braucht es ungefähr 15 Tle. In Äther, Chloroform, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff ist es sehr schwer löslich. Es reduziert die Fehlingsche Lösung nicht, wohl aber nach vorherigem Kochen mit konz. Salzsäure.

Methyl-*epi*-glucosamin, $C_6H_{10}O_4(OCH_3).NH_2$.

Seine Salze entstehen aus dem zuvor beschriebenen Methylglucosid-2-bromhydrin I und dem Methylglucosid-2-chlorhydrin durch Ammoniak. Die Einwirkung erfolgt aber erst bei höherer Temperatur, am besten beim Erhitzen mit konz. wäßriger Ammoniaklösung auf 100°. Bei gewöhnlicher Temperatur wirkt selbst flüssiges Ammoniak kaum ein.

Der Versuch wurde zuerst mit dem Methylglucosid-2-bromhydrin ausgeführt und das bromwasserstoffsaure Salz der Base erhalten.

Für die praktische Ausführung wird das Methylglucosid-2-bromhydrin mit der 10-fachen Menge wäßrigem Ammoniak (25-proz.) etwa 4 Stunden auf 90—100° erhitzt und dann die schwach gelb gefärbte Lösung verdampft. Der Rückstand krystallisiert zum größten Teil und kann durch Lösen in heißem Alkohol und Abkühlen der eingeengten Flüssigkeit umkrystallisiert werden. Ausbeute etwa 60 % der Theorie. In der Mutterlauge befinden sich, neben etwas unverändertem Ausgangsmaterial, noch leichter lösliche Stoffe, die nicht isoliert wurden.

Die Krystalle sind das Hydrobromid des Methyl-*epi*-glucosamins. 0.1379 g Sbst. (bei 100° und 10 mm Druck über P_2O_5 getr.) verbrauchten bei der Titration nach Mohr 5.04 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$. — 0.1750 g Sbst. entsprachen bei der Bestimmung nach Kjeldahl: 6.54 ccm $^n/_{10}$-H_2SO_4.

$C_7H_{15}O_5N, HBr$ (274.1). Ber. N 5.11, Br 29.17.
Gef. » 5.24, » 29.29.

Zur polarimetrischen Untersuchung diente die wäßrige Lösung des analysierten Präparates:

$$[\alpha]_D^{22} = \frac{-12.49^0 \times 2.0505}{1 \times 1.042 \times 0.1991} = -123.5^0 \text{ (in Wasser).}$$

Nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol war:

$$[\alpha]_D^{22} = \frac{-12.40^0 \times 2.0980}{1 \times 1.042 \times 0.2017} = -123.8^0 \text{ (in Wasser).}$$

Das Salz krystallisiert in Nadeln. Es schmilzt bei raschem Erhitzen gegen 215° unter Gasentwicklung und Dunkelfärbung. Es löst sich sehr leicht in Wasser, viel schwerer in Äthyl- und Methylalkohol und fast gar nicht in den übrigen organischen Solvenzien.

Das entsprechende Hydrochlorid kann leicht aus dem Hydrobromid durch Schütteln der wäßrigen Lösung mit Chlorsilber bereitet werden. Es bleibt beim Verdampfen der Lösung krystallinisch zurück und ist in den vorgenannten organischen Lösungsmitteln noch schwerer löslich als das Hydrobromid.

0.2137 g Sbst. (bei 100° und 10 mm Druck über P_2O_5 getr.): 0.1334 g AgCl.

$C_7H_{16}O_5NCl$ (229.64). Ber. Cl 15.44. Gef. Cl 15.44.

$$[\alpha]_D^{21} = \frac{-15.94^\circ \times 1.6212}{1 \times 1.036 \times 0.1703} = -146.5^\circ \text{ (in Wasser).}$$

Die Drehungswerte von Hydrobromid und Hydrochlorid stehen also ungefähr im umgekehrten Verhältnis wie die Molekulargewichte. Denn aus dem gefundenen Wert für das Hydrobromid würde sich für das Hydrochlorid unter dieser Voraussetzung $[\alpha]_D = -147.8^\circ$ berechnen, was ja ganz gut mit dem gefundenen Wert übereinstimmt.

Dasselbe Methyl-*epi*-glucosamin-Hydrochlorid wurde erhalten, als das Methyl-glucosid-2-chlorhydrin mit der 10-fachen Menge wäßrigem Ammoniak 12—15 Stunden auf 100° erhitzt wurde.

Bei einer Verarbeitung von 5 g reinem Chlor-glucosid konnten 5 g Methyl-*epi*-glucosamin-Hydrochlorid isoliert werden, also 58 % der Theorie. Aber aus der Mutterlauge wurden außerdem noch 2.2 g Ausgangsmaterial wiedergewonnen.

Daß das Produkt mit dem aus dem Hydrobromid gewonnenen identisch ist, ließ sich durch den Zersetzungspunkt (210—211°), durch die Bestimmung des Drehungsvermögens, die Analyse und Löslichkeit erweisen.

0.1677 g Sbst. (bei 100° und 10 mm Druck über P_2O_5 getr.): 7.30 ccm $^n/_{10}$-H_2SO_4 (nach Kjeldahl).

$C_7H_{16}O_5NCl$ (229.64). Ber. N 6.10. Gef. N 6.10.

Ein zweimal aus Alkohol krystallisiertes Produkt gab bei der optischen Untersuchung:

$$[\alpha]_D^{19} = \frac{-14.69^\circ \times 2.0762}{1 \times 1.035 \times 0.2010} = -146.6^\circ \text{ (in Wasser).}$$

Das entspricht fast genau dem Wert, der vorher für das Präparat aus dem Bromhydrin angegeben wurde.

Das Glucosid wird durch Emulsin und Hefe-Auszug nicht gespalten.

Das freie Methyl-*epi*-glucosamin läßt sich leicht durch Behandlung der Salze mit Silbercarbonat herstellen, konnte jedoch bisher nicht krystallisiert erhalten werden. Zu seiner Bereitung wurde die Lösung von 1 g salzsaurem Salz in 10 ccm Wasser mit etwa 2 g Silbercarbonat, das allmählich zugegeben wurde, $1^1/_2$ Stunden bei Zimmertemperatur geschüttelt. Die vom Silberniederschlag abfiltrierte Flüssigkeit schied beim Einleiten von Schwefelwasserstoff noch erhebliche Mengen Schwefelsilber ab. Nach Absaugen über reine Tierkohle wurde die Lösung im Vakuum eingedampft und der rückständige Sirup zur vollständigen Entfernung des Wassers noch zweimal mit Alkohol eingedampft.

Der chlor- und schwefelfreie Sirup war in Wasser und Alkohol leicht löslich, in Essigester dagegen schwer und so gut wie unlöslich in Chloroform, Benzol, Petroläther usw.

Mit alkoholischer Salzsäure gibt die freie Base sofort eine krystallinische Verbindung, die in Krystallform und Zersetzungspunkt dem salzsauren Salz vollkommen gleicht. Auch mit Eisessig geht sie eine krystallinische Verbindung ein, die in Wasser leicht löslich ist und sich aus Alkohol umkrystallisieren läßt. Sie fällt beim Abkühlen der alkoholischen Lösung in lanzettförmigen Krystallen.

Der Sirup destilliert beim Erhitzen im Reagensglas nur spurenweise und zersetzt sich zum größten Teil unter Verkohlung. Er reduziert die Fehlingsche Lösung nicht, wohl aber schwach nach Abrauchen mit konz. Salzsäure. Gegen heiße 33-proz. Kalilauge scheint er sehr beständig zu sein und färbt sich erst nach längerem Kochen gelb.

Tetracetyl-methyl-*epi*-glucosamin,
$C_6H_7O_4(C_2H_3O)_3(NH.CO\,CH_3)(O\,CH_3)$.

Wird das salzsaure Salz des Methyl-*epi*-glucosamins mit frisch destilliertem Essigsäure-anhydrid und trocknem Pyridin bei Zimmertemperatur übergossen, — ich wendete von beiden je 6 g auf 1 g Salz an — so tritt nach kurzem Schütteln starke Selbsterwärmung auf, und der größte Teil des Salzes geht in Lösung. Der Rest löst sich bei weiterem, etwa 1-stündigem Schütteln gleichfalls. Man läßt über Nacht stehen, verdampft dann den Überschuß aus einem Bade von 70° unter vermindertem Druck möglichst vollständig, nimmt den größtenteils krystallinischen Rückstand noch zweimal mit Alkohol auf und verdampft wieder. Schließlich wird er mit sehr wenig Wasser in einen Scheidetrichter übergeführt, mit gesättigter Bicarbonat-Lösung schwach alkalich gemacht und mit der 25—30-fachen Menge Chloroform, bezogen auf die angewandte Substanz, ausgeschüttelt. Dabei

kommt das Chloroform in mehreren Portionen zur Anwendung. Nach Verdampfen der Chloroform-Auszüge wird der krystallinische Rückstand mit wenig Aceton aufgenommen und vorsichtig mit Petroläther gefällt. Die Ausbeute betrug 92 % der Theorie, war also fast quantitativ.

0.1611 g Sbst. (bei Zimmertemperatur und 15 mm Druck über P_2O_5 getr.): 0.2932 g CO_2, 0.0924 g H_2O. — 0.2005 g Sbst. entsprachen 5.5 ccm $^n/_{10}$-H_2SO_4 (nach Kjeldahl).

$C_{15}H_{23}O_9N$ (361.27). Ber. C 49.85, H 6.42, N 3.88.
Gef. » 49.65, » 6.42, » 3.84.

Das Analysenpräparat zeigte:

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{-15.91^0 \times 1.9792}{1 \times 1.454 \times 0.1820} = -119.0^0 \text{ (in Chloroform).}$$

Nach nochmaliger Krystallisation aus Aceton und Petroläther war:

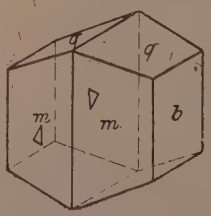
$$[\alpha]_D^{18} = \frac{-15.64^0 \times 2.1806}{1 \times 1.452 \times 0.1972} = -119.2^0 \text{ (in Chloroform).}$$

Das Tetracetyl-methyl-*epi*-glucosamin schmilzt bei 188° ohne Zersetzung, destilliert bei höherer Temperatur und erstarrt beim Erkalten wieder krystallinisch.

Es löst sich auffallenderweise zu etwa 8 % in kaltem Wasser. In Methyl- und Äthylalkohol, in Essigester und Isoamylacetat, sowie in Aceton und Chloroform ist es leicht löslich, weniger in Benzol, schwer in Äther und Petroläther, selbst beim Erwärmen. Durch rasche Fällung seiner Lösungen mit Petroläther kann man es in glänzenden, kleinen Blättchen erhalten. Größere und flächenreiche Krystalle wurden durch langsames Verdunstenlassen der Chloroform- oder Acetonlösung gewonnen. Sie dienten Hrn. Dr. Steinmetz für die krystallographische Untersuchung:

»Rhombisch-biphenoidisch; a : b : c = 0.4279 : 1 : 0.3906. Meist nach b {010} dicktafelige Krystalle, selten nach der a- oder c-Achse verlängert; Kombination überwiegend b {010}, m {110}, q {011}; selten kommt noch die undeutlich entwickelte Form n {120} dazu. Die Messungen sind nicht sehr genau infolge der vielfach gestörten Flächen von m {001} und der Streifung auf m {110}.

	Berechn.	Beob.
m : b = (110) : (010) =	—	*66° 50′
q : b = (011) : (010) =	—	*68° 40′
m : q = (110) : (011) =	81° 46½′	81° 44′
n : b = (120) : (010) =	49° 27′	49° 32′



vollkommen spaltbar nach {010}.
Die Ebene der optischen Achsen ist {010}: spitze Bisectrix ist die a-Achse«.

Das Acetat reduziert Fehlingsche Lösung nicht. Mit Silbernitrat gibt es in wäßriger Lösung keinen Niederschlag und in Benzol mit Salzsäuregas nur eine schwache Trübung. Das von M. L. Hamlin hergestellte Tetracetyl-methyl-glucosamin, das schon bei 105° schmilzt, scheint mit meinem Präparat nicht identisch zu sein. Zwar ist es ebenfalls in Wasser und Alkohol leicht löslich und in Äther schwer. Doch ist es nach den Angaben des Darstellers praktisch unlöslich in Chloroform, Aceton, Essigester, Isoamylacetat, sowie in Kohlenwasserstoffen. Die Drehung und die Krystallform ist leider nicht angegeben.

2-Desoxy-methylglucosid, $C_6H_{11}O_4(OCH_3)$.

Aus den Methylglucosid-2-bromhydrinen läßt sich das Halogen durch Natrium-amalgam leicht entfernen, und es ist dabei ganz gleichgültig, ob man von Form I oder II des Bromhydrins ausgeht; denn in beiden Fällen erhält man das gleiche halogenfreie Produkt, das als 2-Desoxy-methylglucosid bezeichnet werden mag. Dagegen gibt das analoge Chlorhydrin bei der Behandlung mit Natrium-amalgam sein Halogen nur außerordentlich langsam ab.

Zur praktischen Durchführung der Reaktion wurde das Methylglucosid-2-bromhydrin in der 10-fachen Menge Wasser gelöst und unter ständiger Eiskühlung mit $2^1/_2$-proz. Natrium-amalgam, das allmählich zugegeben wurde, anhaltend kräftig geschüttelt. Der Prozeß verlief am raschesten, wenn die Flüssigkeit durch öfteren Zusatz kleiner Mengen verd. Schwefelsäure stets schwach alkalisch gehalten wurde. Die Reaktion war dann nach etwa $1^1/_2$ Stdn. beendet, und eine Probe der wäßrigen Flüssigkeit gab nach Versetzen mit Silbernitrat und Salpetersäure und Filtration beim Kochen keine Fällung von Halogensilber mehr. Von gutem Amalgam wurden auf 1 g Bromhydrin 40—60 g verbraucht.

Jetzt wurde vom Quecksilber abgegossen, mit verd. Schwefelsäure angesäuert und mit Silbersulfat geschüttelt, bis die Lösung bromfrei war. Das mit Schwefelwasserstoff entsilberte Filtrat wurde im Vakuum vom Schwefelwasserstoff befreit, mit Natronlauge genau gegen Lackmus neutralisiert und unter geringem Druck eingedampft. Beim Auskochen des Rückstandes mit etwa der 8-fachen Menge Alkohol und abermaligem Verdampfen wurde das Glucosid als dünnflüssiger, etwas gelber Sirup erhalten. Da aber eine direkte Reinigung Schwierigkeiten bereitete, solange noch keine Impfkrystalle vorhanden waren, wurde zunächst der Umweg über das Triacetat eingeschlagen.

Dementsprechend wurde das Rohprodukt nach dem Trocknen im Hochvakuum in der üblichen Weise mit einem kleinen Überschuß von Essigsäure-anhydrid und Pyridin bei Zimmertemperatur behandelt. Nach 6—10-stündigem Stehen wurde die schwach gelb gefärbte Lösung in die dreifache Menge Eiswasser gegossen. Das ölig ausfallende Acetat erstarrte bald. Seine Menge betrug etwa 60—65 % der Theorie, berechnet auf den angewandten Bromkörper.

Zur Analyse wurde nochmals aus Alkohol krystallisiert und bei Zimmertemperatur und 15 mm Druck über P_2O_5 getrocknet.

0.1538 g Sbst.: 0.2884 g CO_2, 0.0934 g H_2O.

$C_{13}H_{20}O_8$ (304.23). Ber. C 51.28, H 6.63.

Gef. » 51.14, » 6.80.

Dasselbe Präparat diente auch zur Bestimmung des Drehungsvermögens:

$$[\alpha]_D^{19} = \frac{-4.82^0 \times 2.4672}{1 \times 1.544 \times 0.2554} = -30.16^0 \text{ (in Acetylentetrachlorid).}$$

Nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol war:

$$[\alpha]_D^{19} = \frac{-4.73^0 \times 2.2376}{1 \times 1.5444 \times 0.2264} = -30.31^0 \text{ (in Acetylentetrachlorid).}$$

Das Triacetyl-2-desoxy-methylglucosid erweicht bei 91°, schmilzt bei 96—97° ohne Zersetzung und erstarrt beim Erkalten wieder krystallinisch. Eine im Reagensglas erhitzte Probe destillierte größtenteils unter geringer Dunkelfärbung; das Destillat erstarrte aber nur zum Teil wieder krystallinisch.

Das Acetat löst sich in Methyl- und Äthylalkohol in der Kälte ziemlich reichlich, in der Wärme leicht. Auch in warmem Petroläther löst es sich gut. Besonders leicht lösen Aceton, Benzol, Essigester und Chloroform, dagegen löst warmes Wasser nur sehr wenig. Gut ausgebildete Krystalle wurden durch freiwilliges Verdunsten der Chloroform- oder Acetonlösung erhalten.

Über das Ergebnis ihrer krystallographischen Untersuchung teilte Hr. Dr. Steinmetz Folgendes mit:

»Rhombisch-bisphenoidisch: a : b : c = 0.4701 : 1 : 0.5636. Die vorliegenden, etwas gelblich gefärbten Krystalle waren wegen sehr schlechter Flächenausbildung nicht meßbar; nach dem Umkrystallisieren aus Benzol entstanden vollkommen farblose, tafelige Krystalle mit folgenden Formen: b {010} vorherrschend, a {100}, r {101}, n {120}, o {111}, ω {111}, p {131}. Es bildeten sich im wesentlichen die zwei Typen nebeneinander: dünne Tafeln nach {010} mit o und ω in ziemlich gleicher Ausbildung, von r schmal abgestumpft; daneben noch p {131}, ohne das andere Sphenoid {131}, untergeordnet dazu n {120} und a {100}. (Fig. 6); dickere Tafeln nach b zeigten nur das Sphenoid o {111} und schmal r {101} (Fig. 7).

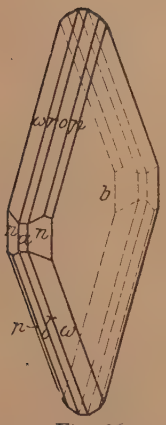


Fig. 6.

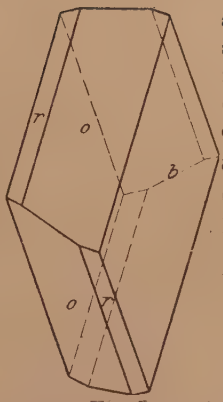


Fig. 7.

	Ber.	Beob.
a : r = (100) : (101) =	—	*39° 50′
a : n = (100) : (120) =	43° 14′	43° 44′
n : r = (120) : (101) =	55° 59′	55° 40′
o : b = (111) : (010) =	—	*70° 09′
o : a = (111) : (100) =	43° 45′	43° 35′
o : ω = (111) : (11$\bar{1}$) =	74° 06′	74° 00′
o : n = (111) : (120) =	40° 38′	40° 42′
p : b = (131) : (010) =	42° 43′	42° 38′
p : a = (131) : (100) =	58° 36′	58° 12′
p : n = (131) : (120) =	28° 01′	28° 19′

Ziemlich vollkommen spaltbar nach b.

Die Ebene der optischen Achsen ist wahrscheinlich {001} mit a als spitzer Bisectrix. Zur ganz sicheren Feststellung wäre etwas mehr Material als das vorhandene nötig, das nur stets kleine Fragmente von Krystallen erhalten ließ, die zwar zur vollständigen Flächenmessung ausreichten, für die optische Bestimmung jedoch nicht genügten.

Das freie Desoxy-methylglucosid wurde zum erstenmal in krystallisierter Form bei Verseifung des oben beschriebenen Triacetats mit methylalkoholischem Ammoniak erhalten. Mit Hilfe dieser Krystalle konnte die Substanz bei späteren Versuchen stets ohne den Umweg über das Triacetat rein gewonnen werden.

Wurde nämlich das sirupöse Rohprodukt, dessen Bereitung aus dem Bromhydrin im vorhergehenden Abschnitt geschildert ist, im Vakuum gut getrocknet und dann mit Impfkrystallen verrieben, so erstarrte bald die Hauptmenge krystallinisch. Sie wurde erst mit wenig Aceton verrieben, um den sirupös verbliebenen Anteil zu entfernen, dann mit der 6—7-fachen Menge desselben Lösungsmittels unter Anwendung einer Kältemischung umkrystallisiert und nach dem Absaugen sofort im Exsiccator getrocknet. Die Ausbeute aus 8 g Bromkörper betrug dann aber nur 1.4 g, weil erhebliche Mengen in den Mutterlaugen verblieben. Sie ließen sich aber daraus großenteils abscheiden durch Überführung in die Acetylverbindung, von der noch 2.4 g erhalten wurden, so daß die Gesamtausbeute etwa 50% der Theorie entsprach.

Zur Analyse und zur optischen Bestimmung wurde das freie Glucosid noch dreimal aus Aceton krystallisiert und bei Zimmertemperatur im Vakuum-Exsiccator über P_2O_5 getrocknet.

0.1600 g Sbst.: 0.2780 g CO_2, 0.1164 g H_2O.

$C_7H_{14}O_5$ (178.2). Ber. C 47.16, H 7.92.

Gef. » 47.39, » 8.14.

$$[\alpha]_D^{17} = \frac{-4.70^0 \times 1.9465}{1 \times 1.022 \times 0.1852} = -48.38^0 \text{ (in Wasser);}$$

nach noch zweimaligem Umkrystallisieren war:

$$[\alpha]_D^{17} = \frac{-4.76^0 \times 2.0072}{1 \times 1.022 \times 0.1938} = -48.22^0 \text{ (in Wasser).}$$

Das 2-Desoxy-methylglucosid schmilzt bei 121—122° (korr. 122—123°) zu einer farblosen Flüssigkeit, die beim Abkühlen wieder krystallinisch erstarrt.

Es löst sich sehr leicht in Wasser und Alkohol, viel schwerer in Essigester und so gut wie gar nicht in Chloroform und Petroläther. Es reduziert die Fehlingsche Lösung nicht, wird aber bereits durch kurzes Erwärmen mit $^1/_{10}$ *n*. Salzsäure gespalten. Die Flüssigkeit reduziert dann 60—70% der Menge Fehlingscher Lösung, die von der gleichen Menge Traubenzucker verbraucht werden würde.

Diacetyl-glucal-6-bromhydrin,

Br.CH$_2$.CH(O.CO CH$_3$).CH.CH(O.CO CH$_3$)CH = CH (?).
(Ring: CH — O — CH)

Die Aceto-dibromglucose[1]) liefert bei der Reduktion mit Zink und Essigsäure eine Verbindung, welche fast alle die Reaktionen zeigt, die als charakteristisch für glucal-artige Substanzen zu betrachten sind. Ihr dürfte darum die obige Formel zukommen. Weil ich aber dafür noch keine weiteren experimentellen Belege beigebracht habe, wurde der Formel vorerst noch ein Fragezeichen beigefügt.

10 g Aceto-dibromglucose werden in 400 ccm warmem Eisessig gelöst und zu der auf 22—24° abgekühlten Flüssigkeit 50 g Zinkstaub gegeben. Man schüttelt die Aufschlämmung 2 Stdn. bei dieser Temperatur, bis der ätherische Auszug einer mit Wasser verdünnten Probe kein leicht abspaltbares Brom mehr enthält. Die verhältnismäßig großen Mengen von Eisessig und Zinkstaub sind notwendig, um das Dibromid in Lösung zu halten und damit die Reduktion in der angegebenen Zeit beendet wird. Nach beendeter Reduktion wird von den Zinkverbindungen abfiltriert und die Eisessiglösung aus einem Bade von nicht mehr als 35—40° im guten Vakuum verdampft. Der Rückstand wird mit Wasser gefällt und ausgeäthert, die ätherischen Auszüge durch Schütteln mit Kaliumcarbonat neutralisiert, mit Wasser gewaschen und schließlich im Vakuum verdampft.

Es hinterbleibt ein Öl, dessen Hauptmenge beim Impfen rasch erstarrt. Zur Reinigung wird die von Öl durchgesetzte Krystallmasse

[1]) E. Fischer und E. F. Armstrong, B. 35, 833 [1902].

in 15 ccm Alkohol gelöst. Beim Abkühlen mit einer Kältemischung scheiden sich wieder große Mengen Krystalle ab, die auch bei Zimmertemperatur nicht wieder in Lösung gehen, wenn man allmählich noch 20 ccm Wasser zusetzt. Die Ausbeute an diesem Rohprodukt betrug 5 g oder 70% der Theorie.

Nach dreimaligem Umkrystallisieren ist die Substanz rein und schmilzt dann nach vorherigem Sintern bei 44—45°. Will man sie in schönen Nadeln erhalten, so muß man mehr Alkohol zur Lösung verwenden und durch behutsamen Zusatz von Wasser wieder zur Krystallisation bringen.

Zur Analyse wurde bei Zimmertemperatur im Hochvakuum getrocknet.

0.1611 g Sbst.: 0.2411 g CO_2, 0.0680 g H_2O. — 0.1620 g Sbst.: 0.1026 g AgBr.

$C_{10}H_{13}O_5Br$ (293.1). Ber. C 40.96, H 4.47, Br 27.27.
Gef. » 40.82, » 4.73, » 26.95.

$$[\alpha]_D^{16} = \frac{-7.11^0 \times 3.8353}{1 \times 1.589 \times 0.3989} = -43.03^0 \text{ (in Acetylentetrachlorid).}$$

Bei nochmaliger Umkrystallisation blieb das Drehungsvermögen ungeändert.

Das Glucal-6-bromhydrin-diacetat ist im Gegensatz zur Aceto-dibromglucose in Äther spielend leicht löslich. Schwer löst es sich in Wasser, von dem in der Hitze etwa 150 Tle. zur praktischen Lösung benötigt werden. Die Verbindung addiert in Chloroform gelöst Brom, reduziert nach alkalischer Verseifung Fehlingsche Lösung stark und gibt mit einem Fichtenspan eine schöne Grünfärbung. Dagegen bleibt die Färbung der fuchsin-schwefligen Säure auch bei längerer Einwirkung aus. Die Verbindung zersetzt sich beim Aufbewahren unter Abspaltung von Essigsäure.

Die vorliegende Arbeit wurde am Chemischen Institut der Universität Berlin auf Anregung und noch größtenteils unter persönlicher Leitung Se. Exc. Prof. Dr. Emil Fischer ausgeführt. Als noch vor Vollendung der Arbeit der Tod den verehrten und geschätzten Lehrer seinen Schülern entriß, unterstützte mich Hr. Dr. Max Bergmann in liebenswürdigster Weise bei der Beendigung der Arbeit.

Es sei mir auch an dieser Stelle gestattet, meinen verehrten Lehrern für ihre vielseitigen Unterstützungen und ihr reges Interesse, das sie mir stets entgegengebracht haben, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Hrn. Geheimrat Prof. Dr. P. von Groth und Hrn. Dr. Steinmetz möchte ich auch hier für die von ihnen ausgeführten Krystallmessungen meinen verbindlichsten Dank sagen.

Lebenslauf.

Herbert Schotte, geboren zu Berlin-Tempelhof am 16. Dezember 1897, evangelischer Konfession, Sohn des Inspektors Wilhelm Schotte. Im Sommer 1916 erwarb ich mir das Reifezeugnis des Friedrichs-Gymnasiums zu Berlin und wurde daraufhin bei der philosophischen Fakultät der hiesigen Universität immatrikuliert, folgte dann aber erst meiner Einberufung zum Heeresdienst. Ich nahm am Feldzuge in den Argonnen, vor Reims und Verdun teil, wo mich 1917 eine Knieverletzung für den weiteren Felddienst untauglich machte.

Ich widmete mich dem Studium der Chemie und besuchte die Übungen und Vorlesungen folgender Herren Professoren und Dozenten:

Blasius, Fischer, Gabriel, Großmann, Konrich, Riel, Rubens, Stock, Thomas, Wichelhaus,

Allen meinen verehrten Herren Lehrern sage ich meinen herzlichsten Dank.

Zu ganz besonderem Danke bin ich Hrn. Prof. Dr. med. Karl Thomas verpflichtet, der mir während meiner ganzen Studienzeit stets ratend und helfend beiseite stand.

Bis Oktober 1918 legte ich meine Verbandsexamina ab und begann im selben Monat meine Promotionsarbeit. Zur Fertigstellung der Arbeit benötigte ich etwa 1¼ Jahr. Am 29. Januar 1920 legte ich die Promotionsprüfung ab.